

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Esfandiar RAFII

Licencié ès-Sciences (Grenoble)
Ingénieur I.P.S.O.I.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE
DES HYDROPEROXYDES - ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE
ET RADICALAIEMENT INDUITE DE L'HYDROPEROXY-2
METHYL-2 PROPIONATE DE TERTIOBUTYLE.**

Soutenue le 9 Mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER

Président

M. NICLAUSE

E.J. VINCENT

D. LEFORT

L. LENA

Examineurs

T H E S E

présentée à

L'UNIVERSITE DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Esfandiar RAFII

Licencié ès-Sciences Physiques (Grenoble)
Ingénieur I.P.S.O.I.

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE
DES HYDROPEROXYDES - ETUDE DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE
ET RADICALAIREMENT INDUITE DE L'HYDROPEROXY-2
METHYL-2 PROPIONATE DE TERTIOBUTYLE.**

Soutenue le 9 Mai 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. METZGER

Président

M. NICLAUSE

E.J. VINCENT

D. LEFORT

L. LENA

} *Examineurs*



UNIVERSITE DE PROVENCE

U. E. R. SCIENTIFIQUES

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C. MOYNAULT

PROFESSEURS

MM.	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides
	P. ROUARD	Physique générale
	P. DESNUELLE	Chimie biologique
	M. MERIGOUX	Physique industrielle
	C. FEHRENBACH	Astronomie
	A. FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G. CARPENI	Chimie
	Y. DOUCET	Physique
	J.M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J. METZGER	Chimie
	L. FOURES	Mathématiques
	D. MALÉ	Physique
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées
	M. NAUDET	Chimie des corps gras
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	P. CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
	G. GOUVERNET	Géologie appliquée
	A. VISCONTI	Physique théorique
	A. BLANCHARD	Mathématiques générale
	M. DUSSARDIER	Physiologie animale
	P. QUEZEL	Botanique
	A. JULG	Chimie théorique
Mme	S. TAXY	Géologie historique
M.	F. TESSIER	Géologie générale
Mme	M.L. FURNESTIN	Biologie animale
MM.	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	M. LAFFITTE	Chimie
	R. FRAÏSSE	Mathématiques
Mme	C. BLANCHARD	Mathématiques

MM.	R. NEGRE	Biologie végétale
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. HERVE	Electronique
	H. BODOT	Chimie
	J. CHOUTEAU	Physiologie animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	M. BONNEAU	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie industrielle
Mlle	C. CLARION	Mécanique des fluides
MM.	A. PONS	Botanique
	A. GIRARDIE	Zoologie
	J. MANDELBROJT	Physique
	M. BIZOUARD	Physique
	J.P. DAVID	Physique
	J.C. MAIRE	Chimie
	M. SIMON	Physiologie animale
	G. MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
	R. PETIT	Physique
	M. HUGON	Psycho-physiologie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie marine
	F. BOREL	Techniques mathématiques de la physique
Mlle	R. CHANDEBOIS	Biologie animale
MM.	H. GUENOCHÉ	Mathématiques appliquées
	J. HENNEQUIN	Electronique
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie

MM.	C.	FEUGEAS	Chimie
	J.	CABANÉ	Chimie
	G.	RASIGNI	Physique
	S.	COMBET	Chimie
	R.	GARRON	Physique expérimentale
	M.	CADILHAC	Physique
	B.	WAEGELL	Chimie
	F.	HALBWACHS	Physique
Mlle	M.	PICHENOT	Biologie végétale
MM.	M.	GILLET	Physique
	L.	SARDA	Biochimie
	C.	ROMAN	Physiologie animale
	A.	GILLET	Mathématiques
	S.	MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H.	PATIN	Chimie
	J.	CRESP	Biologie animale
	M.	BENARROCHE	Physique
	H.	TACHOIRE	Chimie
	E.	VINCENT	Chimie
	L.	VICENTE	Biologie animale
	J.	MANUCEAU	Mathématiques
	R.	GUERMEUR	Physique
	M.	DELAAGE	Biochimie
Mlle	F.	CATZIGRAS	Géologie
Mme	M.	SIRUGUE	Physique
MM.	H.	MERDY	Physique
	L.	PUJOL	Chimie
	A.	LAVAGNE	Biologie végétale
	J.	GIUDICELLI	Biologie animale
	M.	FOUGEREAU	Biochimie
	G.	NOAT	Physiologie végétale
	R.	BOUDET	Mathématiques
	R.	STREIFF	Chimie

MM.	J.P. BELAÏCH	Microbiologie
	P. NEVILLE	Biologie végétale
	J.P. SOUBLIN	Mathématiques
Mme	S. DELACHE	Mathématiques
MM.	A. CASALOT	Chimie
	M. MOULINS	Biologie générale
	J. DETRAZ	Mathématiques
	R. PUJOL	Psycho-physiologie
	B. MARTINET	Mathématiques
	G. FARDOUX	Mathématiques
	D. BENLIAN	Chimie

A MES PARENTS ,

A MA FEMME ,

A MES FRERES .

" Seul le silence est grand "

Alfred de VIGNY

(1797-1863)

Hélas, il est aussi sans écho .

A V A N T - P R O P O S

Le travail décrit dans ce mémoire a été effectué à l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle de Marseille, sous la direction de Monsieur le Professeur J. METZGER, Directeur de l'I.P.S.O.I. que je remercie pour la formation qu'il m'a permis d'acquérir.

Je suis touché par l'honneur que me fait Monsieur METZGER en acceptant de présider ce jury de thèse.

Que Monsieur M. NICLAUSE - Professeur à l'E.N. S.I.C. et à la Faculté des Sciences de Nancy ; Monsieur D. LEFORT - Maître de recherche au C.N.R.S. - Gif/Yvette ; Monsieur E.J. VINCENT - Professeur à l'Université de Provence ; Monsieur L. LENA Maître-Assistant à l'Institut , qui ont accepté d'être membres de ce jury , trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je suis reconnaissant à Monsieur le Professeur M. NICLAUSE et à Monsieur D. LEFORT d'avoir accepté de se déplacer pour juger cette thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur L. LENA pour l'aide qu'il a pu m'apporter dans l'élaboration de ce travail.

Je garderai le meilleur souvenir de tous les enseignants, chercheurs, élèves, techniciens de l'I.P.S.O.I. et remercie chaleureusement les personnes ayant participé à la réalisation matérielle de cette thèse.



TABLE DE MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION.</u>	1
<u>RESUME.</u>	4
<u>CHAPITRE I</u> : <u>SYNTHESE DE L'HYDROPEROXY -2 METHYL -2</u> <u>PROPINATE DE T -BUTYLE (H.P.M.P.B.).</u>	12
<u>CHAPITRE II</u> : <u>MISE AU POINT</u>	
1ère partie - Décomposition radicalairement induite de l'H.P.M.P.B.	48
2ème partie - Réactivité du radical alcoyl .	84
3ème partie - Relation entre ΔH et ΔS .	98
<u>CHAPITRE III</u> : <u>DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'H.P.M.P.B.</u>	
1ère partie - Décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans les solvants n'ayant pas d'hydrogène mobile (inerte).	110
2ème partie - Décomposition de l'H.P.M.P.B. induite par les initiateurs .	133
3ème partie - Décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires, secondaires et le méthyl -2 propionate de t- butyle.	147
4ème partie - Décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de deux solvants.	238
<u>CHAPITRE IV</u> : <u>MISE EN EVIDENCE PAR R.P.E. DES RADICAUX</u> <u>α -HYDROXYALCOYLE ET α -ALCOXYALCOYLE.</u>	257
<u>CONCLUSION.</u>	277

I N T R O D U C T I O N

De nombreuses transformations chimiques impliquent la participation d'intermédiaires radicalaires. Il en est ainsi pour des réactions d'oxydation, de décomposition de percomposés, de chloration ou de polymérisation....

Le nombre et la qualité des ouvrages publiés ces dernières années sur l'oxydation des composés organiques montrent l'importance des percomposés en chimie organique (1-4). Parmi ces composés oxygénés, les hydroperoxydes possèdent de nombreuses applications en synthèse organique en tant qu'agent d'oxydation, de polymérisation ou d'époxydation.

L'autoxydation en phase liquide des substances organiques par l'oxygène ou l'air, est le procédé le plus utilisé pour la synthèse des hydroperoxydes.

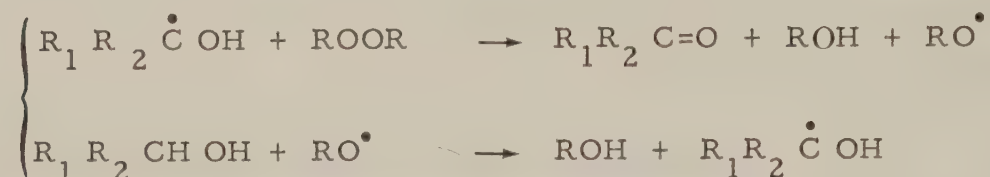
L'autoxydation s'effectue suivant un schéma radicalaire où intervient, sous certaines conditions, la décomposition de l'hydroperoxyde.

Cette décomposition dépend d'une part de la température et du solvant, et d'autre part, de la nature des produits secondaires qui se forment dans le milieu réactionnel, tels que les alcools (des différentes classes).

Ces alcools sont généralement détectables pour un taux d'avancement élevé, c'est alors que l'on observe une diminution de la vitesse de formation des hydroperoxydes. Ce phénomène a été attribué soit à un effet inhibiteur de l'alcool, lors de l'oxydation, soit au fait qu'en présence d'alcool, la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde augmente (5).

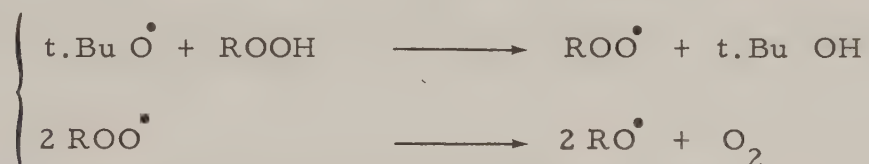
Du point de vue industriel et fondamental, l'importance de l'oxydation des hydrocarbures est telle qu'il nous a paru intéressant d'étudier l'influence des alcools sur la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde.

Depuis les travaux de E.S. HUYSER et coll (6), on sait que la décomposition du peroxyde de t-butyle est accélérée en présence des alcools primaires et secondaires :

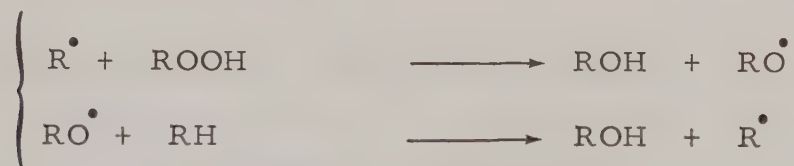


Selon ce mécanisme, la décomposition est induite par les radicaux α -hydroxyalcoyle dérivés de l'alcool.

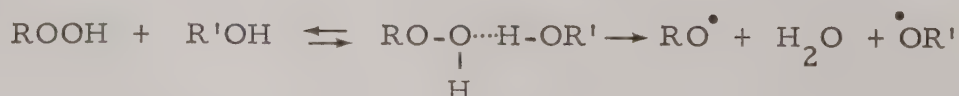
La décomposition des hydroperoxydes par les radicaux t-butoxyle (dérivé du peroxalate du ditertiobutyle) et cumyle (dérivé du cumène) a été démontrée respectivement par R. HIATT (7) et G.H. TWIGG (8). Ces auteurs considèrent que c'est une réaction en chaîne. Dans le premier cas, le radical t-butoxy arrache un hydrogène :



Dans le second cas, il s'agit d'une attaque homolytique de la liaison peroxydique :

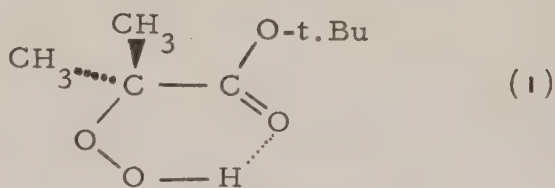


La décomposition thermique des hydroperoxydes en présence des alcools a été peu étudiée ; E.T. DENISOV (9) considère qu'en présence du n-butanol la vitesse d'initiation augmente d'où le mécanisme suivant a été proposé :



Pour SEREE DE ROCH et coll. (10) la formation de cyclohexanone avec un rendement de 150 % lors de la décomposition de l'hydroperoxyde du cyclohexanol dans le cyclohexanol, est la preuve que l'alcool n'est pas un solvant inerte.

Dans le but de démontrer l'importance de la décomposition induite des hydroperoxydes, nous avons envisagé l'étude de la décomposition thermique et radicalairement induite de l'hydroperoxy -2 méthyl-2 propionate de t-butyle (H.P.M.P.B.) (1) dans différents solvants et notamment les alcools.



Cet hydroperoxyde possède les particularités suivantes :

- La décomposition bimoléculaire est négligeable par suite de l'existence de liaison hydrogène intramoléculaire ; de ce fait, il montrera peu d'aptitude à former des associations par liaison hydrogène avec les alcools.

- La réaction de β -scission du radical isopropoxy carbo t-butoxy $(\text{Me})_2 \overset{\text{O}^\bullet}{\text{C}} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \text{ t.Bu}$ donne naissance à l'acétone, au gaz carbonique et au radical t-butyle. Le volume du gaz carbonique dégagé permet d'estimer l'importance de la réaction de β -scission (11).



R E S U M E

Chapitre I : Synthèse de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle (H.P.M.P.B.).

Après avoir rappelé les méthodes de synthèses des esters carboxyliques, par réaction d'un acide carboxylique sur un hydrocarbure oléfinique ; le méthyl-2 propionate de t-butyle a été préparé en faisant réagir l'acide isobutyrique sur une coupe C_4 riche en i-butène.

Par autoxydation de l'ester obtenu, on prépare l'H.P. M.P.B., on signale le rôle du groupement t-butyle qui favorise l'autoxydation ; la formation de l'hydroperoxyde de t-butyle et du peroxyde mixte de t-butyle et α -isobutyrate de t-butyle en sont les preuves.

Chapitre II : Mise au point sur la décomposition radicalairement induite des percomposés.

Première Partie.

On rappelle l'importance de la décomposition radicalairement induite des percomposés organiques, en présence de substances ayant un hydrogène mobile. La détermination du point d'attaque du radical ($-O_\alpha - O_\beta$) et le mécanisme de la décomposition induite (S_H2 ou transfert d'hydrogène) sont discutés.

Deuxième Partie.

L'effet du solvant sur la réactivité du radical alcoyle est envisagé et les travaux de WALLING et coll. (12) à ce sujet sont présentés. On insiste sur le fait que les solvants polaires et polarisables stabilisent l'état de transition lors de la réaction de β -scission. Au contraire pour l'abstraction d'hydrogène, les molécules de solvants voisins de l'oxygène du radical alcoyle doivent être écartés par la molécule du substrat (SH) qui s'approche.

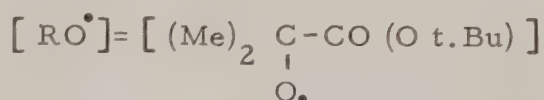
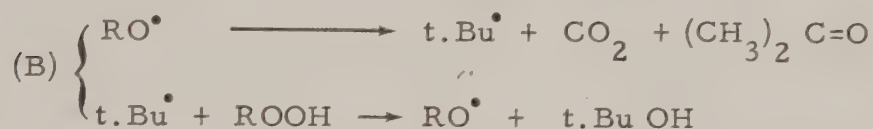
Chapitre III : Décomposition thermique et radicalairement induite de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle dans différents solvants.

Première Partie.

Décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans les solvants n'ayant pas d'hydrogène mobile (inerte).

L'H.P.M.P.B. est décomposé à différentes températures dans les solvants, tels que le benzène, le nitrométhane, le t-butanol, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane. On signale que dans les deux derniers solvants la décomposition est induite en outre par les radicaux dérivés du solvant.

La décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les trois premiers solvants, se situe comme une application de l'étude théorique, effectuée par M. NICLAUSE et coll. (13), du mécanisme de décomposition thermique en chaîne d'une substance organique.



Le radical $t.Bu^\bullet$ induit la décomposition de l'H.P.M.P.B. suivant un mécanisme S_H2 (14).

L'étape de propagation (B) est favorisée dans les solvants polaires, la relation de Kirkwood est vérifiée et la constante de vitesse observée est une fonction croissante de la constante diélectrique du milieu. L'ordre global est compris entre 1 et 3/2.

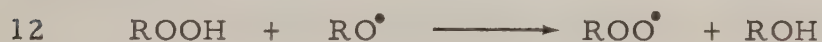
Le fait que la décomposition soit plus rapide dans le nitrométhane que dans le t-butanol, prouve que le mécanisme proposé par E.T. DENISOV (9) ne convient pas dans notre cas.

Deuxième Partie.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. induite par les initiateurs.

On étudie la décomposition induite de l'H.P.M.P.B. dans le benzène en présence d'initiateurs (le peroxalate de di-tertiobutyle et le peroxyde de t-butyle). Le solvant et la température à laquelle cette étude est effectuée sont tels que la constante de vitesse observée de l'H.P.M.P.B. est négligeable devant la constante de vitesse de décomposition de l'initiateur.

Alors que R. HIATT et coll. (7) observent des longueurs de chaîne élevées lors de la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle en présence d'un initiateur, la longueur de chaîne déterminée dans notre cas est peu différente de deux. De sorte que lors de l'étude de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. (1° et 3° parties) on ne tiendra pas compte des réactions 12 et 13.



Troisième Partie.

Décomposition thermique de l'H.P.M.P.B., dans les alcools primaires, secondaires et dans l'isobutyrate de t-butyle.

A - Influence des inhibiteurs.

On démontre que la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools secondaires est une réaction en chaîne. Cependant l'addition d'inhibiteurs n'inhibe pas totalement la décomposition sauf dans le cas de N-phényl-naphtylamine-1, où la décomposition est inhibée pendant le temps correspondant à trois fois le temps de demi-vie de l'hydroperoxyde à la même température, sans inhibiteur.

B - Analyse des produits de décomposition thermique de l'H.P.M.P.B.

La décomposition thermique de l'hydroperoxyde est effectuée sous atmosphère d'azote dans une série d'alcools et dans le méthyl-2 propionate de t-butyle. L'analyse de la phase gazeuse par c.g.l. et par spectrométrie de masse montre la formation de gaz carbonique (0.66 - 0.9) d'isobutane (0.33 - 0.1) et de traces d'isobutène ; la phase liquide est formée d'acétone (0.7 - 0.85), de t-butanol (0.6 - 0.7) et d'hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle (0.15 - 0.23), les résultats sont exprimés en m./m. de l'hydroperoxyde décomposé. Si la décomposition est effectuée dans les alcools secondaires et primaires, on obtient respectivement une cétone ou un aldéhyde, dans ce dernier cas, on détecte dans la phase gazeuse la formation du monoxyde de carbone.

C - Les différentes étapes de décomposition de l'H.P.M.P.B.

On montre que la contribution de l'étape d'initiation à la décomposition de l'hydroperoxyde est négligeable, et la disparition de l'hydroperoxyde suivant un mécanisme concerté à six centres est peu probable.

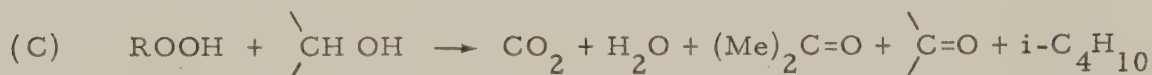
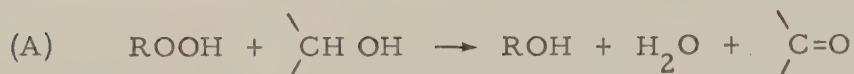
La décomposition induite de l'H.P.M.P.B. par le radical dérivé du solvant et le radical t-butyle suivant un mécanisme S_H2 est envisagé. L'attaque du radical a lieu sur l'oxygène peroxydique O_a , $(RO_a O_\beta H)$.

Trois étapes de propagation interviennent lors de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. :

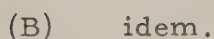
- l'étape de propagation (B), le vecteur de chaîne est le radical t-butyle,
- les étapes de propagation (A) et (C), le vecteur de chaîne est le radical dérivé du solvant.

La décomposition thermique peut être représentée par les stoechiométries (B), (A) et (C).

Le solvant est un alcool primaire ou secondaire :



Le solvant est un substrat ayant un hydrogène mobile :



L'importance relative des stoechiométries (B) (A) et (C) a été évaluée respectivement dans les cas où le solvant est un alcool secondaire, primaire ou le méthyl-2 propionate de t-butyle.

D - Etude cinétique de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires et secondaires.

On suit, par dosage iodométrique, la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans une série d'alcools. L'ordre observé par rapport à l'hydroperoxyde est 1, dans les alcools secondaires, primaires ramifiés et dans l'ester, et 1/2 dans les alcools primaires linéaires.

E - Expression de l'équation de vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires, secondaires et dans l'isobutyrate de t-butyle.

En faisant intervenir les étapes de propagation B, A et C, nous avons calculé l'expression de la vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B. pour chacune des 5 étapes de terminaison. La seule expression valable est celle pour laquelle la principale réaction de terminaison est la réaction 11 (ke). La prédominance de cette réaction de terminaison a été justifiée également en utilisant l'étude théorique d'un modèle

d'accélération de la réaction de décomposition des hydroperoxydes, par un mécanisme radicalaire en chaîne (13). Cet essai constitue, à notre connaissance, la première application de ce modèle en phase liquide.

Quatrième Partie.

Décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de deux solvants.

Le calcul du rapport $d(\text{ROOH}) / d(\text{CO}_2)$, (11), en tenant compte de 8 modes de décomposition de l'hydroperoxyde, permet d'atteindre la valeur de (k_a/k_d) . La comparaison des valeurs de (k_a/k_d) des différents radicaux montre que la réaction de β -scission est fortement favorisée pour le radical isopropoxy carbotertiobutoxy.

Chapitre IV : Mise en évidence des radicaux α -hydroxyalcoyle et α -alcoxyalcoyle par Résonance Paramagnétique Electronique.

La formation des radicaux α -hydroxyalcoyle dérivés d'un alcool primaire ou secondaire a été mise en évidence par R.P.E. à la température ambiante. Le peroxalate de di-tertiobutyle est utilisé en tant qu'initiateur et les radicaux α -hydroxyalcoyle formés sont piégés par le méthyl-2 nitroso-2 propane.

Les spectres simulés sont en accord avec les spectres expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - D. SWERN
Organic Peroxides, 3 vol., Wiley- Intersciences 1970.
- 2 - F.R. MAYO
Oxidations of Organic Compounds, 3 vol., Proceedings of
the International Oxidation Symposium, arranged by Stan-
ford Research Institute, Calif. 1967.
- 3 - N.M. EMANUEL
The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase.
Pergamon Press, 1965.
- 4 - L. REICH, S.S. STIVALA
Autoxidation of Hydrocarbons and Polyolefins. M. Dekker,
1969 N.Y.
- 5 - Voir référence 3, p. 222.
- 6 - E.S. HUYSER, C.J. BREDWEG
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2401.
- 7 - R. HIATT
Canad. J. Chem., 1964, 42, 2754.
- 8 - G.H. TWIGG, O.W. GODIN, H.C. BAILY, J. HOLDEN
Erdöl u. Kohle, 1962, 15, 74, et Progress in Reactions
Kinetics, Ed.: G. Porter, vol. 5, p. 29 - Pergamon Press
1970.
- 9 - E.T. DENISOV
Russian J. of Physical Chemistry, 1964, 38, 1131.
- 10 - J.C. JUNGERS, L. SAJUS, I. de AGUIRRE, D. DECROOCQ,
L'analyse cinétique de la transformation chimique, vol. I,
p. 302.
- 11 - C. WALLING, J. AZAR
J. org. Chem., 1968, 33, 3885.
- 12 - C. WALLING
Bull. Soc. chim. 1968, p. 1609.
- 13 - M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET, G. SACCHI
Rev. Inst. Fr. Petrole, 1966, 21, 1724.
- 14 - K.U. INGOLD, B.P. ROBERTS
Free Radical Substitution Reactions, Bimolecular homo-
lytique substitution at saturated Multivalents Atoms,
Wiley - Intersciences, 1971, p. 148 - 200.

chapitre

I

SYNTHESE DE L'HYDROPEROXY -2

METHYL -2 PROPIONATE DE

T - BUTYLE



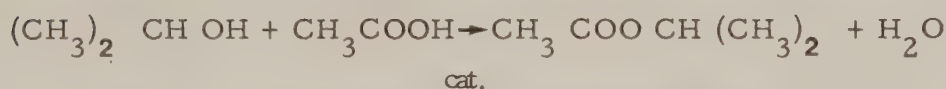
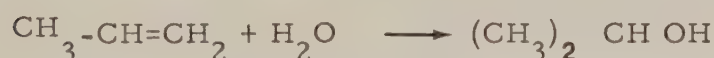
S O M M A I R E

Pages

A - LE METHYL -2 PROPIONATE DE T-BUTYLE	
1 - Généralité sur l'estérification des oléfines par les acides carboxyliques.	12
2 - Préparation du méthyl -2 propionate de t -butyle	20
3 - Partie expérimentale	20
B - L'HYDROPEROXY-2 METHYL-2 PROPIONATE DE T - BUTYLE (H.P.M.P.B.)	
1 - Autoxydation en phase liquide du méthyl -2 propionate de t -butyle	24
2 - Partie expérimentale	29
a) Synthèse de l'H.P.M.P.B.	29
b) Identification de l'hydroperoxyde de t-butyle	32
c) Séparation et identification du peroxyde mixte de t-butyle et α -isobutyrate de t-butyle	33
d) Structure de l'H.P.M.P.B. en solution, étude par infra-rouge	38
C - BIBLIOGRAPHIE	42

1 - GENERALITES SUR L'ESTERIFICATION DES OLEFINES PAR LES ACIDES CARBOXYLIQUES.

L'estérification directe, par action de l'acide sur l'oléfine, a de grands avantages car elle permet d'éviter le passage par l'alcool pour préparer l'ester :



Ce faisant, non seulement on élimine une étape, mais aussi on a une réaction qui, en présence des catalyseurs convenables, est très rapide.

La transformation des oléfines légères, des gaz de raffinerie en ester, a de nombreuses applications : solvants, intermédiaires, plastifiants, etc.... Mais leurs débouchés varient suivant l'ester et l'époque. En 1938, EVANS (4) écrivait que par action d'une coupe C_4 sur l'acide acétique, en présence de l'acide sulfurique, on obtient de l'acétate de tertio-butyle, " les esters secondaires ont des débouchés mais les esters tertiaires n'ont pas beaucoup d'application ". En 1962, H. SOENKSEN(5) signalait que : l'acétate de t.butyle sert à augmenter l'indice d'octane des carburants, l'acrylate et le méthacrylate de t.butyle sont utilisés pour modifier les propriétés des méthacrylates.

D'après A. E. BEARSE (6), jusqu'à 1952, aucune unité n'a fonctionné avec estérification directe, soit pour des raisons techniques, soit parce que le rendement de la réaction est faible, à cause de l'insuffisance des catalyseurs. L'effet du catalyseur est très important, c'est sur l'influence de ce dernier, que nous nous baserons pour présenter les travaux les plus importants.

Dans ce qui suit, nous nous sommes limités aux esters aliphatiques sans tenir compte des esters vinyliques ou allyliques qui peuvent être préparés à partir des acides carboxyliques et une oléfine en présence d'un couple redox (1, 2, 3).

- L'estérification peut être catalysée par :

a) Les acides de Bronsted.

Le fait que, des esters peuvent être préparés par action d'une oléfine sur un acide carboxylique, est connu depuis longtemps : BOUCHARDAT et coll., en 1886 (7, 8), ont traité un hydrocarbure terpénique, le camphène, avec l'acide acétique, pour obtenir l'acétate d'isobornéol. D'autres ont utilisé un mélange d'acide acétique et de l'acide sulfurique pour obtenir le même produit (9) ou BF_3 (12). En traitant, dans un tube scellé, l'acétate d'octyle et d'heptyle a été préparé par action de l'acide acétique sur l'heptène-1 et l'octène-1. Par une réaction semblable KONDARKOW (11), a préparé l'acétate de t.amyle par action de l'acide acétique sur le triméthyléthylène en présence de chlorure de zinc.

L'addition de l'acide carboxylique sur l'oléfine se fait suivant la règle de Markownikoff, les acides minéraux forts favorisent la formation du carbocation. Ainsi, l'acide sulfurique se présente comme le premier catalyseur, mais en plus de la formation de l'ester, il favorise celle des dimères, trimères et tétramères de l'oléfine. Sur-tout dans le cas des oléfines tertiaires, seul cas où le rendement en ester, par rapport à l'acide, est important.

Plusieurs brevets ont été déposés, tous ont comme catalyseur l'acide sulfurique (12, 13) ; ils diffèrent entre eux par la quantité du catalyseur sur l'acide par rapport à la charge, et les conditions opératoires. McCANDLISS (14) opère à une température inférieure à 30°C avec des quantités relativement importantes de l'acide (60 % du poids de l'acide carboxylique).

Pour éviter la polymérisation, on a proposé d'utiliser l'acide p.toluène sulfonique ou l'acide chlorosulfonique, dans une pro-

portion de 4 à 10 % de l'acide carboxylique (5 , 17). ECKERT (17) propose également un catalyseur acide de type $\text{HSO}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ qui, non seulement évite la polymérisation d'isobutène - le plus réactif - mais, permet aussi de ne faire réagir que ce dernier dans une coupe C_4 . Par exemple en présence de l'acide α -sulfostéarique à une température voisine de 80°C , on obtient 30 à 50 % de l'ester t-butylique.

Sur le plan cinétique, la constante de vitesse de la réaction d'estérification de l'acide monochloroacétique avec l'octène-1 a été mesurée, à différentes températures, en présence de l'acide p. toluène sulfonique (18). La constante d'équilibre de l'isobutène avec certains acides carboxyliques et les vitesses d'estérifications ont été calculées en présence d'acide sulfurique (19).

Le problème de séparation de l'ester, surtout l'ester tertiaire du mélange réactionnel contenant l'acide carboxylique et l'acide minéral, reste le problème principal. En effet, la distillation directe décomposerait l'ester, neutraliser l'acide minéral pour obtenir deux phases aura pour conséquence la perte de l'acide carboxylique qui n'a pas réagi. La récupération est possible, mais trop chère. D'autre part, l'acide carboxylique passe dans la phase aqueuse et la solubilité de l'ester, dans cette couche, augmente. Le rendement est toujours inférieur à 50 % du rendement théorique.

On a proposé d'ajouter au mélange final une faible quantité d'eau et de l'acide carboxylique en excès (20). Par distillation, l'ester formera un hétéroazéotrope avec l'eau. Il a été proposé également (16) de faire évaporer le mélange de façon continue sur un évaporateur porté à 50°C sous 20 mm Hg, l'ester et l'oléfine sont évaporés, l'acide et le catalyseur sont recyclés.

L'acide phosphorique (34), l'hémipenta-oxyde de phosphore ou l'acide polyphosphorique sont également des catalyseurs d'estérification. A une température comprise entre 100 et 150°C et sous une pression de 1 à 5 atm., l'acide acétique en phase vapeur réagit sur le propylène pour donner l'acétate d'isopropyle en présence de 64 %

de P_2O_5 et 26 % de SiO_2 (21). A $0^\circ C$ sous une atmosphère en présence de l'acide polyphosphorique, l'acide formique réagit à 79 % sur l'isobutène (22). Le même auteur propose de séparer l'isobutène des autres C_4 par cette méthode.

b) Les sels minéraux

En phase vapeur l'éthylène, le propylène et les butènes réagissent sur les acides carboxyliques en présence des catalyseurs tels que : phosphate acide de manganèse, de cobalt et de bore, dans un intervalle de température variant de 100 à $250^\circ C$ (23).

Des sulfures tels que les sulfures de molybdène et le sulfure de cobalt, catalysent l'addition des acides sur les hydrocarbures oléfiniques ayant plus de trois atomes de carbone (24).

Des oxydes tels que SiO_2 , Al_2O_3 , MgO catalysent la réaction d'estérification, la formation des polyoléfines est inférieure à 10 % de l'ester (25, 35) Des halogénures, des phosphates, des sulfates des métaux tels que Zn, Al, Hg, Cu, Cd, Bi, Sb, soit séparément, soit en mélange, peuvent être utilisés comme catalyseur d'estérification à la température d'ébullition de l'ester correspondant (26).

NOTARI (27) considère que l'estérification de nombreux acides carboxyliques, par des oléfines, prend place, par suite d'une chimie sorption, sur un catalyseur à base des métaux que nous venons de citer.

c) Les acides de Lewis.

Les acides de Lewis sont d'excellents catalyseurs d'estérification directe. Le plus actif d'entre eux, le trifluorure de bore, est capable d'agir sur les cycloalcanes pour les transformer en ester d'alcools aliphatique à chaîne droite. L'acide acétique, en présence de BF_3 (dans un rapport ac.ac./ $BF_3 = 1/1$) réagit sur le cyclopropane pour donner l'acétate de propyle (28). A une pression

légèrement supérieure à la pression atmosphérique et à 70° C en présence de BF_3 en faible quantité, l'acide chloroacétique réagit sur le propylène. Le rendement en esters isopropylique augmente avec le degré de chloration (29).

Des catalyseurs tels que Si F_4 , Ti Cl_4 , BF_3 sont capables d'estérifier les acides aromatiques vers 100° C (30, 32). De même, on a signalé un procédé continu pour séparer les oléfines tertiaires (30).

Les esters des acides polycarboxyliques peuvent être préparés par estérification en présence de BF_3 et HF (33). La double liaison éthylénique des acides gras peut être attaqué par l'acide formique en présence de BF_3 ou d'acide perchlorique (38).

J.H.SIMONS (39) signale la préparation du propionate de cyclohexyle avec un rendement de 70 % par action de l'ac. propionique sur le cyclohexène, en présence d'ac. fluorhydrique. L'éthylène et le propylène, en présence des catalyseurs précédents, réagissent très mal. A.E. BEARSE et coll. (6) proposent d'utiliser un mélange de HF et de BF_3 . Ce catalyseur, pris dans un rapport molaire 1/1 est introduit dans un autoclave contenant l'acide, on fait arriver l'éthylène avec une pression suffisante pour le maintenir dissout dans l'acide. On peut opérer dans un intervalle de température compris entre 0 et 200° C ; avec l'acide acétique, on obtient l'acétate d'éthyle après quelques minutes avec un rendement de 49 % (41). Ce catalyseur est très actif de sorte que les oléfines secondaires et tertiaires polymérisent. Pour éviter la polymérisation, une autre variante de cette méthode a été proposée (42).

Signalons que les oléfines tertiaires ne conviennent pas. La corrosion et les quantités relativement importantes de catalyseurs sont les problèmes majeurs.

S.V. ZARGORODNII (31) considère qu'il se forme un complexe entre BF_3 , l'acide, et la double liaison éthylénique. La cinétique de l'addition des oléfines sur l'acides carboxyliques en présence de BF_3 a été étudié ; on a proposé (35) une loi de la forme :

$$d(\text{ester})/dt = k (\text{acide} \cdot \text{BF}_3)^2 \cdot (\text{oléfine})$$

L.O.RAETHER (36, 37, 40), par son étude sur les réactions d'estérifications, conclut que trois facteurs réagissent sur l'estérification directe :

1°) La structure de l'oléfine,

2°) La forme de l'acide,

3°) Le catalyseur.

L'étude cinétique et le choix du réacteur sont discutés.

PETERSON et coll. (43) envisagent l'étude de la constante d'équilibre de la réaction d'estérification de l'acide acétique, l'acide formique et l'acide trifluoroacétique. L'étude de l'action de l'acide trifluoroacétique sur des oléfines tels que hexène-1, heptène-1, substitués ou non, a fait l'objet de trois publications (44, 45, 56).

Enfin, signalons qu'en 1960 la constante d'équilibre de l'estérification ^{du} triméthyléthylène, sans utiliser de catalyseur, a été calculée (47).

d) Les résines acides.

L'utilisation des résines acides pour catalyser les réactions d'estérification directe offre de nombreux avantages techniques. Nous venons de voir que la séparation de l'acide minéral du mélange réactionnel pose des problèmes importants (4). En utilisant une résine acide, on peut l'éliminer du mélange réactionnel par simple décantation.

C'est ainsi que D.E. COTTLE (48) propose des résines sulfonées obtenues par copolymérisation du phénol-formaldehyde, mé-lamine-formaldehyde, urée-formaldehyde.

Dans un autre brevet de ROHM & HAAS Co.(49), l'estérification a lieu en présence des résines obtenues par sulfonation d'un copolymère de styrène avec le di. ou tri. vinylbenzène, le polyvinyléther et autres... en particulier le propylène a été estérifié à 70 atm. avec un rendement de 80 %. De même, le méthacrylate de t.bu-tyle a été préparé avec un temps de contact de 6' à 15° C avec un rendement de 48 %.

A.GAUVREAU (54) et D.I. SALETAN (50) étudient les résines synthétiques échangeuses de cation comme catalyseur d'estérification.

Par ailleurs, HIROSHI ARIKAWA (51), sans citer de référence, fait une revue de synthèses des esters, et l'ouvrage Encyclopedia of Chemical Technology (52) présente la synthèse des esters à partir des oléfines et des acides carboxyliques.

En conclusion, l'estérification directe par suite de sa vitesse lente (47), nécessite l'utilisation d'un catalyseur.

Les acides minéraux tels que l'acide sulfurique, l'acide phosphorique etc... catalysent la réaction d'estérification.

Les oléfines tertiaires réagissent dès la température ambiante et à la pression atmosphérique ; avec l'ester, on obtient également la di. ou la tri. oléfine correspondante, leur quantité dépend de la concentration en acide.

Les oléfines secondaires et l'éthylène sont sans action

à la pression atmosphérique.

La réactivité de l'isobutène a amené les différents auteurs à proposer des méthodes de séparation de l'isobutène d'une coupe C_4 .

Pour éviter les problèmes de séparation de l'acide minéral du milieu réactionnel, on a proposé des catalyseurs à base d'oxyde de métaux qui, en outre, ne favorisent pas la polymérisation même à une température assez élevée.

Les acides de Lewis, en particulier BF_3 , sont d'excellents catalyseurs ; ils peuvent être dopés par HF ou HCl (42).

Les résines sulfoniques avec une structure macro-réticulaire sont d'excellents catalyseurs pour l'estérification, les polyoléfines se forment toujours.

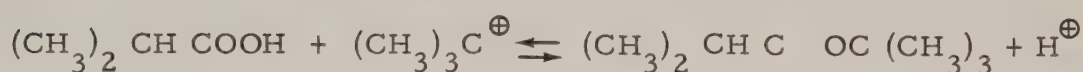
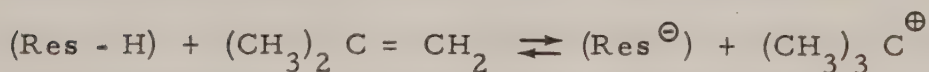
Le principal avantage des échangeurs cationiques est qu'ayant toutes les qualités d'un catalyseur acide, ils réalisent en outre, la séparation de ce catalyseur à la fin de l'estérification. Les résines sulfoniques sont préparées par différentes sociétés qui les offrent sur le marché sous des noms commerciaux différents (53).

2 - PREPARATION DE L'ISO-BUTYRATE DE TERTIO-BUTYLE.

Le produit de départ est l'acide iso-butyrique qui est obtenu par oxydation de l'iso-butyraldéhyde sous-produit de la fabrication du n-butanal par synthèse OXO.

L'iso-butyrate de tertio-butyle est préparé par l'action d'une coupe riche en i.butène sur l'acide i.butyrique en présence d'une résine acide forte ayant une structure macroréticulaire tel que l'amberlyst-15, obtenu par sulfonation du copolymère styrène et di. ou tri.vinylbenzène (49). Dans les conditions opératoires, seules réagissent les oléfines capables de donner un carbocation tertiaire.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



3 - PARTIE EXPERIMENTALE.

L'acide i.butyrique a été distillé sur une colonne de 30 cm garnie d'anneaux hélicoïdaux en pyrex. La résine amberlyst-15 a été régénérée par l'acide chlorhydrique, puis lavée à l'eau permutée et séchée. Sa capacité, dosée par la soude N/10, est de 3,7 milli fonction par gramme de résine (54).

L'acide isobutyrique et la coupe C_4 sont introduits au bas d'une colonne de $L = 1\text{ m.}$ et $\varnothing = 2\text{ cm.}$ remplie par la résine amberlyst-15. A la sortie de la colonne, la phase gazeuse constituée par la coupe C_4 pauvre en isobutène est rejetée, la phase liquide est introduite dans un ballon muni d'un robinet de fond.

La fraction légère, mélange de l'ester, des diisobutènes et des oléfines C_4 dissouts, est distillée en continue; une partie relativement importante de l'acide est également entraîné, de sorte que pour la purification de l'ester une deuxième distillation est nécessaire.

La fraction lourde constituée essentiellement par l'acide i.butyrique est introduite dans un ballon tricol, refroidie par l'eau et recyclée de nouveau. Le faible taux de conversion, par passe dans le réacteur piston, nécessite un grand nombre de recyclage avant la distillation. En effet, la dissolution des C_4 , autre que l'isobutène, diminue la solubilité de ce dernier et réduit, par conséquent, la formation de l'ester.

- Composition des échantillons :

La composition de la phase gazeuse (coupe C_4) a été calculée à l'entrée et à la sortie de la colonne de réaction par chromatographie gaz-liquide (tableau 1).

L'identification des composants de cette coupe a été faite par injection des échantillons connus et les temps de rétention sont en accord avec ceux de la littérature (56).

Les conditions d'analyse sont :

T colonne	20° C	Phase liquide: Diméthylsulfolane 30%
T détecteur	30° C	Phase stationnaire: Firebrick
T injecteur	20° C	60 - 80 mesh
$l = 12,5\text{ m}$	$\varnothing = 1/8''$	Débit d'hydrogène : 40 ml/mn
Détecteur à catharomètre. Chromatographe modèle F. et M. 700.		

Produit	% en poids*	
	Entrée	Sortie
i.C ₄	2.0	4.3
n.C ₄	6.4	10.6
1.C ₄ ⁻	25.8	37.1
i.C ₄ ⁻	45.5	23.2
2.C ₄ ⁻ trans	9.7	12.4
2.C ₄ ⁻ cis	6.9	8.0
C ₄ ⁻⁻	3.7	4.4

* % en poids en tenant compte des facteurs de correction (57).

Tableau 1 : Composition de la phase gazeuse à l'entrée
et à la sortie du réacteur tubulaire.

L'avancement de la réaction est contrôlée en prélevant des échantillons à la sortie de la colonne de réaction. La figure 1 représente un exemple de chromatogramme de la fraction liquide à la sortie du réacteur.

Les conditions d'analyse sont :

Colonne : Carbowax-20 M 20 %, sur Firebrick A W 60-80 mesh
l = 3 m , $\phi = 1/4''$, T_c = 180°C , T_I = T_D = 200° C . Débit d'H₂ : 60 ml/mn.

Le tableau 2 présente la composition de la phase liquide à la sortie du réacteur ; le di.isobutène provient de la dimérisation de l'i.butène, l'eau résiduelle dans le milieu favorise la formation du t.butanol. A part l'i.butyrate de t.butyle , on forme en très faible quantité l'i.butyrate de butyle secondaire.

- 1 - C₄
 2 - D.I.B. + t. BuOH
 3 - I.B. t.Bu.
 4 - I.B. Bu.2 aire
 5 - Ac. I.B.

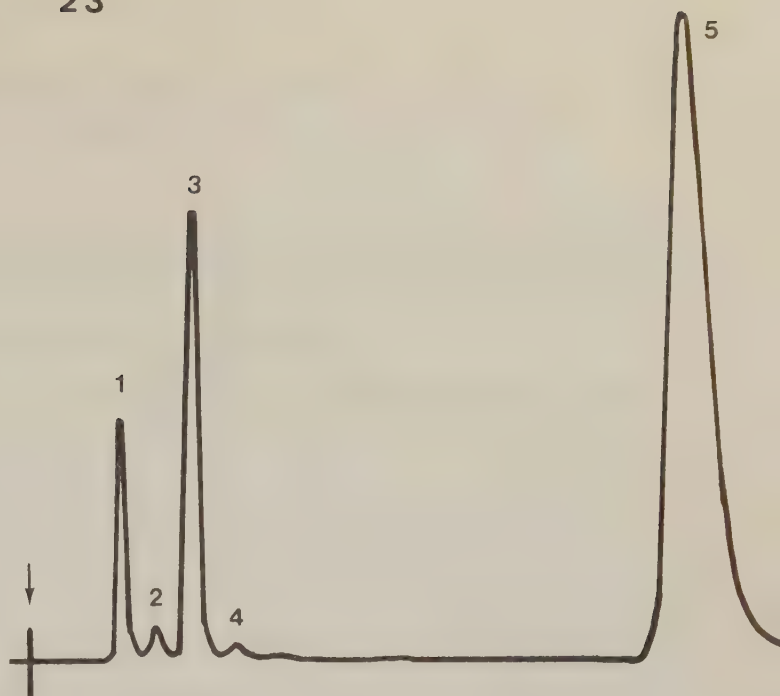


Figure 1 : Chromatogramme de la phase liquide à la sortie de la colonne de réaction.

Produit	% molaire
C ₄ dissout	-
D.I.B. + t-Bu	-
I.B. t- Bu	19.65
I.B. Bu 2°	0.75
A.I.B.	79.60

Tableau 2 : Composition de la phase liquide à la sortie de la colonne de réaction.

Rendement et sélectivité :

D'après les résultats ci-dessus :

$$\text{Rendement ester/acide} = \frac{19.65}{100 - 79.60} = \frac{19.65}{20.40} = 96.5 \%$$

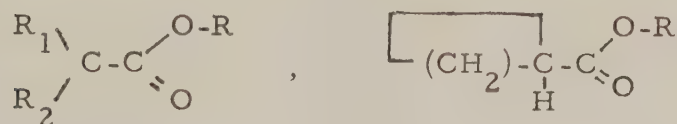
$$\text{Sélectivité ester/acide} = \frac{19.65}{20.40 - 19.65} = \frac{19.65}{0.75} = 26.2$$

A partir de cette méthode, nous avons préparé quatre litres d'ester avec une pureté de plus de 97 %.

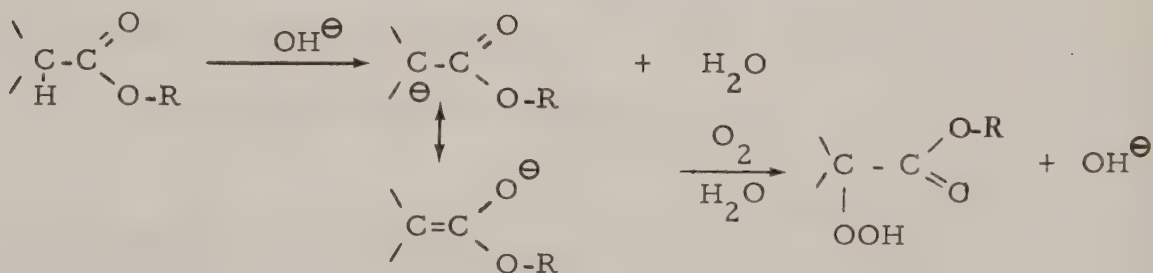
B - HYDROPEROXY-2 METHYL-2 PROPIONATE DE T.BUTYLE
 ————— (H.P.M.P.B.) —————

1 - AUTOXYDATION EN PHASE LIQUIDE DE L'I.BUTYRATE DE T.BUTYLE

Il existe deux méthodes différentes pour synthétiser des hydroperoxydes à partir des esters de forme générale suivante :



La première méthode proposée par Y. SPRINZAK et coll. (84, 85) consiste à oxyder l'ester en milieu basique par passage de l'oxygène à la température ambiante ou inférieure. Le solvant est, en général, la pyridine à laquelle on a ajouté l'hydroxyde de benzyltriméthylammonium (triton B). Le mécanisme proposé est :



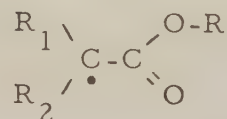
GERSMANN et coll. (62) ont oxydé également un certain nombre d'esters de cette famille en milieu t-Bu OH - t-Bu OK ou t-Bu OK -éthylène glycol diméthyl éther. Ainsi l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t.butyle a été synthétisé suivant cette méthode (60, 62) par l'action du t.butylate de potassium sur l'i.butyrate de t.butyle en présence d'oxygène, selon un mécanisme ionique. Par hydrolyse du sel de potassium de l'hydroperoxyde on prépare l'hydroperoxyde.

La deuxième méthode est l'autoxydation de l'ester en phase liquide, comme celle des hydrocarbures, en particulier le cumène. C'est une réaction radicalaire en chaîne.

Ainsi, nous avons oxydé 20 moles (1880 g) de l'i-buty-

rate de t.butyle par l'oxygène suivant la méthode appliquée à l'autoxydation des esters (58, 59, 65, 70).

Par arrachement d'hydrogène, on forme des radicaux libres du type :



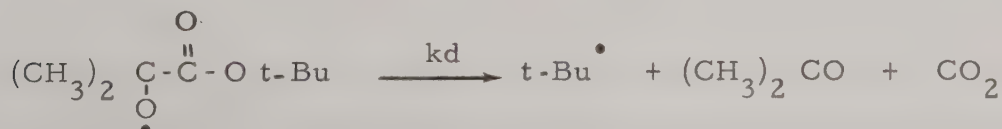
WALLING et coll. (73) ont démontré que les esters aliphatiques sont relativement inertes lors de la réaction d'arrachement d'un hydrogène par les radicaux t.butoxy. L'explication donnée est basée sur l'effet électro-attracteur du groupement carbonyle. Par contre, l'effet de résonance a tendance à stabiliser ces radicaux. Cette énergie de stabilisation par résonance d'après S.W.BENSON (74) est de l'ordre de 4 Kcal/mole.



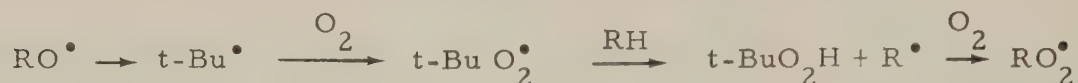
Les réactions des radicaux de cette forme, et en particulier le radical carbométhoxy-2 propyl-2 (produit à partir de l'i.butyrate de méthyle et la décomposition de 2,2'-azobisisobutyrate de méthyle), ont été étudié par TRECKER (75, 76).

L'autoxydation de l'i.butyrate de t.butyle en phase liquide a fait l'objet de travaux à l'Institut (61, 63), nous n'y reviendrons pas signalons seulement que le choix de l'i.butyrate de t.butyle est judicieux :

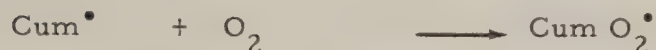
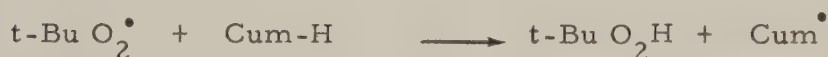
1°) Le groupement t.butyle augmente la vitesse d'autoxydation. L'étude de la décomposition de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t.butyle nous montrera que l'oxydation de l'ester est entraînée en partie par la formation du radical t.butyle provenant de la réaction de β -scission du radical carbo t.butoxy i.propoxy.



Le radical $t\text{-Bu}^\bullet$ s'oxyde facilement et, par abstraction d'hydrogène, donne l'hydroperoxyde de t-butyle.



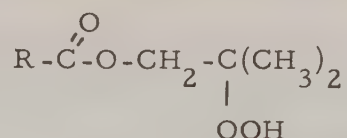
TRAYLOR (64) a proposé que, pour augmenter la vitesse d'oxydation du cumène, d'ajouter une faible quantité de l'hydroperoxyde de t-butyle. Le radical t-butylperoxy se comporte comme le transmetteur de la chaîne cinétique par suite des réactions suivantes :



- 2°) L'oxydation sur la partie alcoolique de l'ester est réduite au minimum avec le groupement t-butyle.

Les travaux récents de D.E.VAN SICKLE (65) sur l'autoxydation en phase liquide de l'acétate et le benzoate d'i-butyle ont montré la possibilité de l'autoxydation de ces esters.

L'attaque a lieu sur la position β de la portion alcoolique de l'ester.

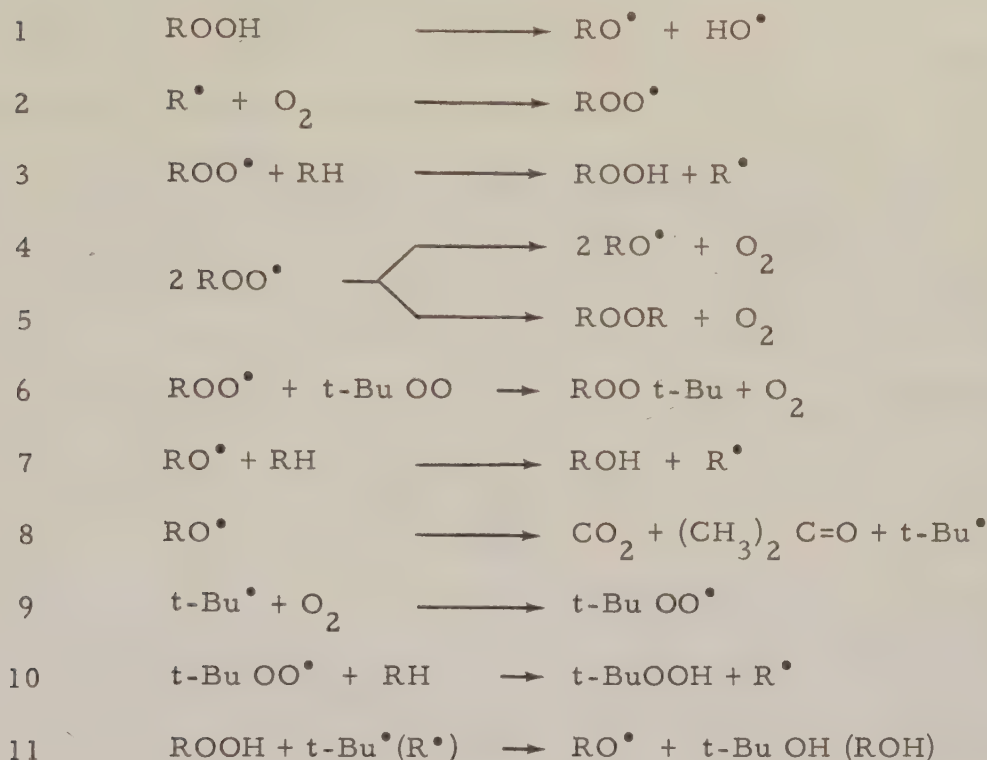


Ceci n'est pas dû uniquement à l'existence d'un hydrogène tertiaire car l'acétate d'i-propyle ne s'oxyde pas d'une façon mesurable. La vitesse de l'oxydation se rapproche de celle d'un hydrocarbure si on augmente le nombre de carbone de la portion alcoolique de l'ester. Ainsi, l'acétate d'i-pentyle s'oxyde cinq fois plus rapidement que l'acétate d'i-butyle (65).

La nature du radical intervient également sur le choix du site réactionnel où la réaction d'abstraction d'hydrogène peut avoir lieu (10, 15).

Les réactions mises en jeu :

Les réactions les plus importantes , lors de l'autoxydation de l'isobutyrate de t-butyle ($R-H$), sont :



La décomposition de l'hydroperoxyde , par les radicaux $R^\bullet$ et $t-Bu^\bullet$ suivant la réaction 11 , est en accord avec le mécanisme proposé pour la décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle (86), ainsi que ^{avec} les travaux de D. LEFORT et coll. (66, 67) sur la décomposition thermique des peracides.

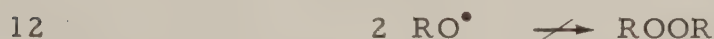


L'étude de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans l'isobutyrate de t-butyle (cf. Chap. III, 3ème partie D), montre que la décomposition est surtout induite.

A 119° C, qui est la température à laquelle nous avons généralement oxydé l'ester, le temps de demi-vie est de 4 h 40 mn. Cependant, l'importance de la décomposition induite sera atténuée lors de l'autoxydation car les radicaux alcoyle $R^\bullet$ et $t-Bu^\bullet$ s'oxydent

facilement (les réactions 2 et 9). En effet, la réaction 2 est plus rapide que la réaction 3 (55, 16).

On remarque que nous avons négligé les réactions de terminaisons impliquant les radicaux alcoyle ($R^\bullet$). Il a été démontré (68) que, sous pression suffisante d'oxygène, les radicaux alcoyle sont en très faibles concentrations et que l'étape de terminaison est la réaction 5 - l'addition des radicaux peroxyalcoyle -. En outre, les travaux de R. HIATT (69) (cf. Chap. III, 2ème partie) ont montré que la réaction de terminaison 12 est peu probable en comparaison de la réaction 5



Les produits de l'autoxydation.

Les produits de l'autoxydation en phase liquide de l'isobutyrate de t-butyle sont les suivants :

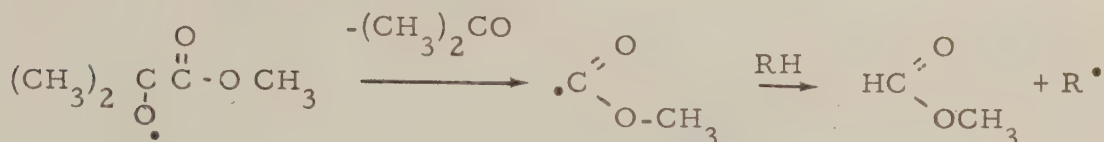
hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle, acétone, gaz carbonique, t-butanol, hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle, peroxyde mixte de t-butyle et d' α -isobutyrate de t-butyle (ROO t-Bu).

Sans pouvoir démontrer, d'une manière irrévocable, la formation de l'hydroperoxyde de t-butyle, nous avons de fortes présomptions sur sa présence, car :

- 1°) Par dosage iodométrique, la concentration en fonction d'hydroperoxyde dans le mélange réactionnel est environ le double de la quantité d'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle obtenu après recristallisation dans le pentane et ceci en accord avec les travaux déjà publiés (63).

- 2°) La chromatographie en phase vapeur d'un échantillon du mélange réactionnel à la fin d'autoxydation, au moyen d'un appareil Carlo-Erba, modèle GV, permettant l'injection directe dans la colonne; montre la présence d'un produit qui a le même temps de rétention que l'hydroperoxyde de t-butyle (cf. Partie Expérimentale).

K. ITO (70) signale que lors de l'autoxydation de l'isobutyrate de méthyle, il se forme le formiate de méthyle en faible quantité :



Nous n'avons pas isolé le formiate de t-butyle, ni le méthacrylate de t-butyle qui peut provenir d'une éventuelle déshydratation de l'hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle.

2 - PARTIE EXPERIMENTALE ET ETUDES SPECTROSCOPIQUES.

a) Synthèse de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle.

Montage expérimental.

L'ester (20 moles) a été oxydé dans un tricol de 5 l. muni d'une agitation par vibro-mixeur, d'un doigt fritté et de deux réfrigérants (le premier à l'eau et le second à l'alcool refroidi à -20° C). Pour éviter l'entraînement à l'ester, il est nécessaire d'installer des réfrigérants très efficaces et mettre des pièges à carbo-glace à la sortie des réfrigérants. Le débit d'oxygène (28 l/h) et la perte de charge sont contrôlés au moyen d'un débitmètre et d'un manomètre. Après avoir porté l'ester à ébullition, on fait passer l'oxygène. Le gaz traverse respectivement le réacteur, les réfrigérants et les pièges à carboglace, de garde et un barboteur contenant de la baryte, pour détecter la présence de gaz carbonique (fig. 2). A la fin de l'autoxydation, l'ester et les produits légers sont distillés sous vide de la trompe à eau. Le résidu est refroidi lentement pour permettre aux cristaux d'hydroperoxyde de se former. Après l'avoir essoré sur un filtre en verre fritté, on le dissout dans le minimum de pentane anhydre, par refroidissement à -80° C l'hydroperoxyde est récupéré par filtration. Pour obtenir un produit très pur, nous l'avons recristallisé une nouvelle fois. Séché pendant une nuit sous vide, nous l'avons conservé à froid dans un flacon enfermé dans un autre, celui-ci contient du chlorure de calcium.

$$F^\circ = 47,5^\circ \text{ C} \quad \text{litt. (60)} \rightarrow 48. \pm 0.5$$

Pureté par dosage iodométrique : 96,2 %

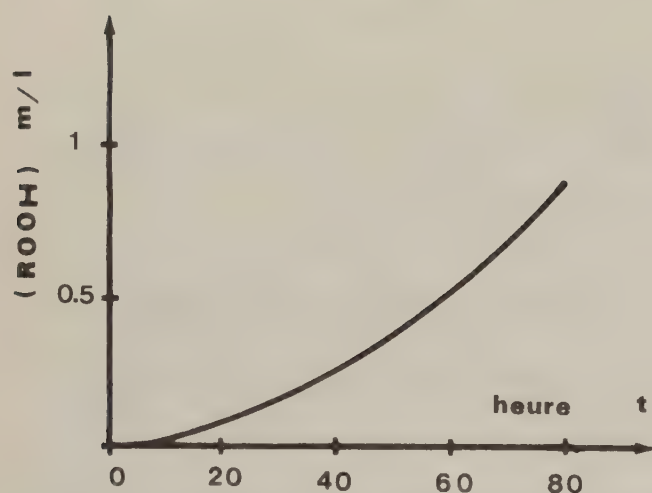


Figure 3 : Concentration d'hydroperoxyde en fonction du temps.

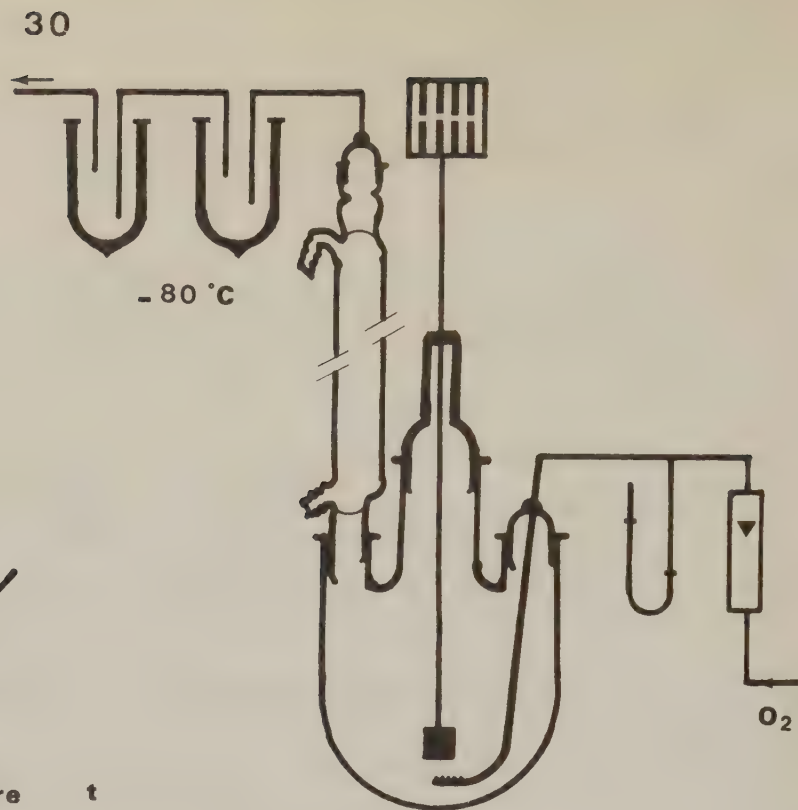


Figure 2: Montage expérimental pour l'autoxydation d'ester.

Nous avons oxydé 20 moles (2880 g) d'isobutyrate de t-butyle ; à la fin de la réaction, la concentration d'hydroperoxyde dans le mélange réactionnel est 0.8 m/l. Par distillation, on a récupéré 17.1 moles (2460 g) d'ester, la cristallisation du résidu nous donne 175 g (0.995 mole) de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle.

La figure 3 représente la concentration d'hydroperoxyde dosé par iodométrie en fonction du temps.

$$\text{Rendement de (H.P.M.P.B.) / ester} = 0.995 / (20 - 17.1) = 34.3 \%$$

$$\text{Sélectivité} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad = 0.995 / (2.9 - 0.995) = 0.525$$

R_2 ; rendement d'hydroperoxyde calculé par dosage iodométrique sur le produit brut d'autoxydation.

$$(0.8 \text{ m/l}) \times 2.5(1) \simeq 2.0 \text{ mole}$$

$$R_2 \simeq 2 / (20 - 17.1) \simeq 69 \%$$

- Spectre I.R. de $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{O}-\text{t.Bu})\text{C}(\text{O}-\text{H})$, appareil Perkin-Elmer 337.

Les bandes caractéristiques sont :

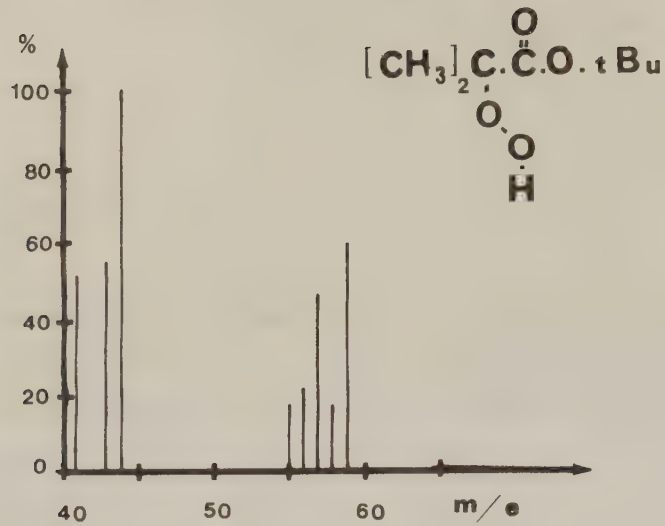
Liaisons et angles	Fréquence de vibrations (cm^{-1})
$\nu(\text{O} - \text{H})$	3450
$\nu(\text{O} - \text{O})$	875
$\delta(\text{OOH})$	1320
$\nu(\text{C} - \text{O})$	1155
$\nu(\text{C} = \text{O})$	1750
$\nu(\text{C} - \text{H})$	2960 et 2900
$\delta(\text{CH})$ groupement t-butyle	1395 1380

- Spectre de masse :

Les conditions opératoires sont : source froide, injection directe. Le pic moléculaire est absent même pour un potentiel d'ionisation de 14 eV.

Les fragments les plus importants sont :

Attribution	m/e	%
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2 \cdots \oplus$	41	52
$\text{CH}_3-\text{C}=\text{O} \text{ et } (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot$	43	56
$\text{CO}_2 \cdot \oplus \cdots$	44	100
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 \cdots \oplus$	55	18
$\text{CH}_2 \cdot \oplus \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdots$	56	22
$(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdot \oplus \cdots$	57	46
$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \oplus \text{O} \cdots$	58	18
$(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \oplus \text{OH} \cdots$	59	60



- Spectre de R.M.N.

En solution dans CCl_4 , appareil A 60

Attribution	-OO-H	$(CH_3)_3C-$	$(CH_3)_2C$
Intensité (p.p.m.)	9.5	1.5	1.4

b) Identification de l'hydroperoxyde de t-butyle.

La figure 4 représente le chromatogramme du résidu d'autoxydation et le pic que nous avons attribué à l'hydroperoxyde de t-butyle.

Les conditions opératoires sont :

Colonne : $l = 2\text{ m}$, $\phi = 1/4''$ diisodécylphthalate 15 %
sur Chromosorb W. AW 60-80 mesh. Appareil Carlo-Erba,
modèle G V.

$T_{C.} = 85^\circ\text{ C.}$

$T_{inj.} = 85^\circ\text{ C.}$

$T_{det.} = 120^\circ\text{ C}$

Gaz vecteur : H_2 - Débit : 60 ml/mn

$$Eb_{0.4} = 55-60^{\circ} C \quad n^{25} = 1.414$$

Pour pouvoir réduire ce peroxyde mixte, il est nécessaire de le doser dans le milieu (Ac OH, H Cl) à reflux pendant 15 à 30 minutes (72).

Pureté par iodométrie moyen de trois dosages 68 %

Micro analyse :

	Prévu	Trouvé
C	62.03	65.5
H	10.41	10.8

Spectre I.R. :

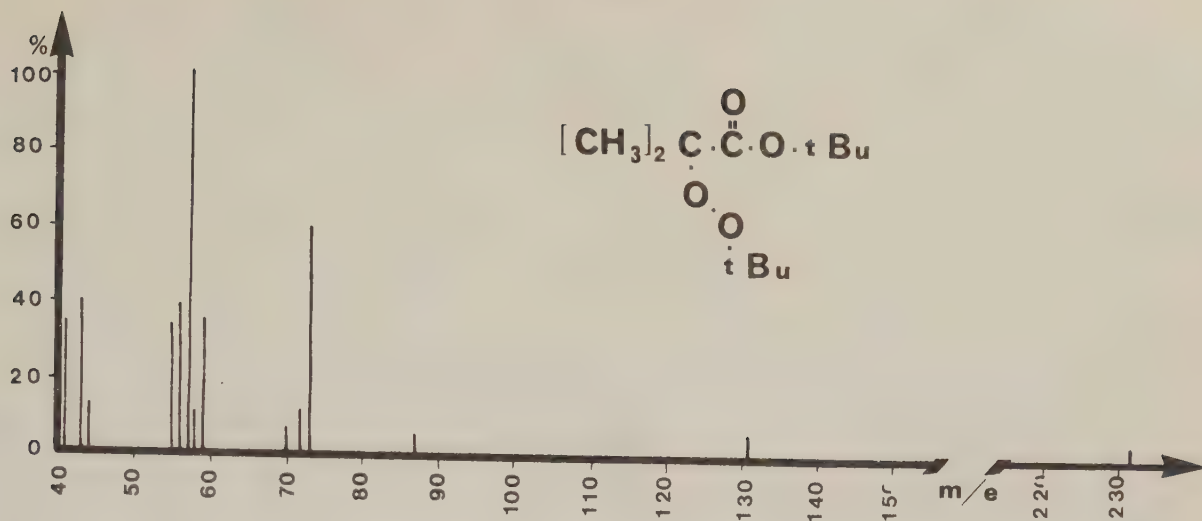
Les bandes caractéristiques sont :

Liaisons et angles	Fréquence de vibrations (cm ⁻¹)
(O - O)	885
(C - O)	1150
(C - O)	1740
(C - H)	2980 et 2870
(CH) groupement t-butyle	1370 et 1390

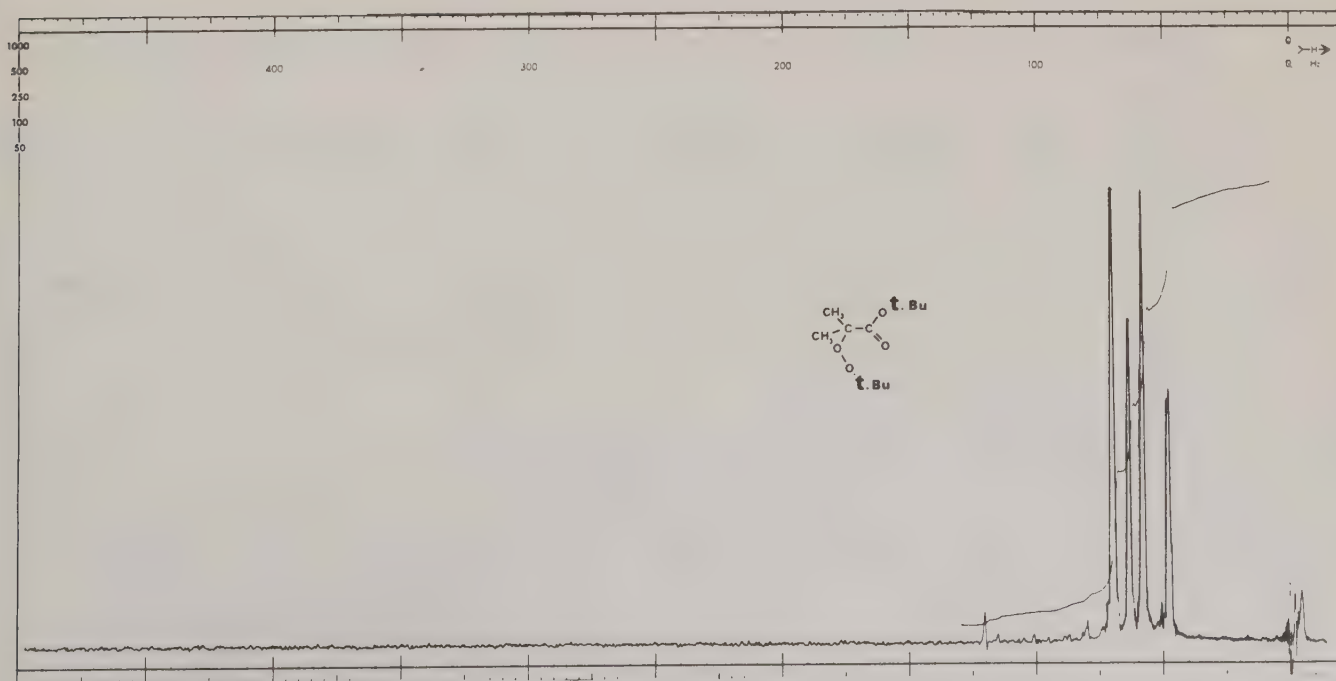
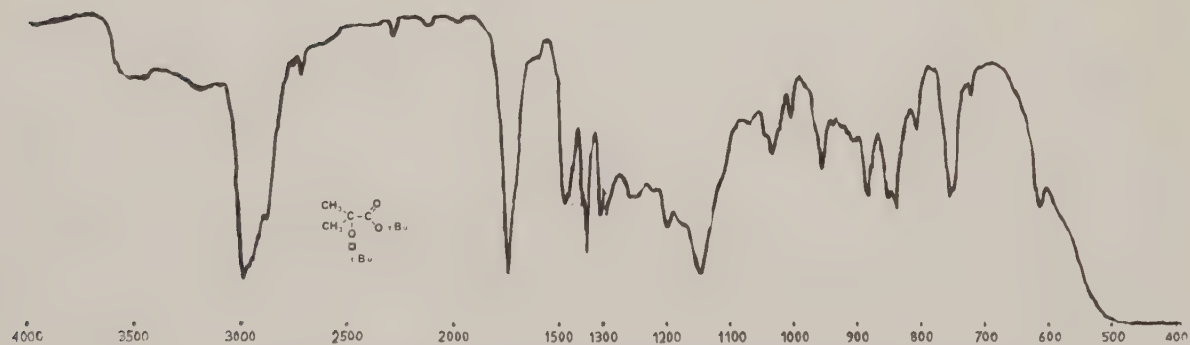
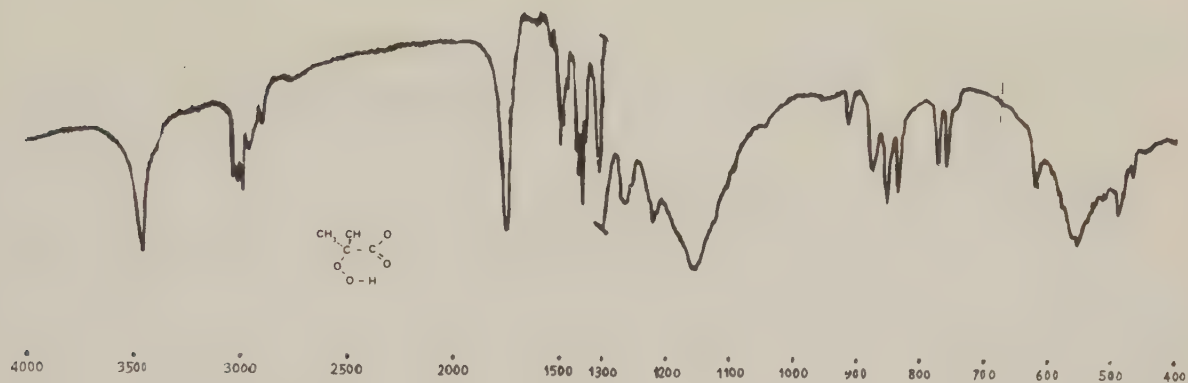
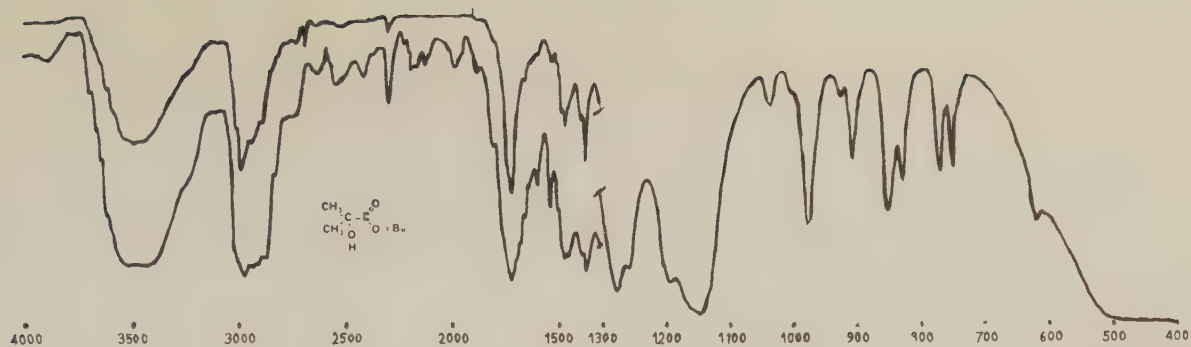
Spectre de masse :

Conditons opératoires : Source froide, injection directe.

Le pic moléculaire (m/e = 232) s'obtient pour un potentiel d'ionisation de 14 eV.



Attribution	m/e	%
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}}_2$	41	36
$\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	43	40
CO_2^+	44	12
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{+}{\text{CH}}_2$	55	11
$\text{CH}_2-\overset{+}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$	56	12
$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$	57	100
$(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{O}^+$	58	11
$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}-\text{OH}$	59	36
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}^+$	73	60
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}=\text{O}^+$	85	7

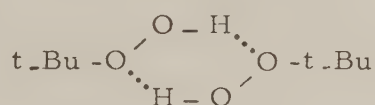


d) Structure de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle en solution.

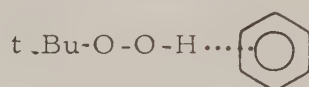
Dans la série des percomposés, les hydroperoxydes se classent à part. En solution, ils peuvent exister sous forme de :

- Monomère, avec formation des liaisons d'hydrogène intramoléculaire ; c'est le cas de l'hydroperoxyde de cumyle à faible concentration (77, 83) et l'H.P.M.P.B. que nous allons démontrer.

- Dimère, avec formation des liaisons d'hydrogène intermoléculaire (81).



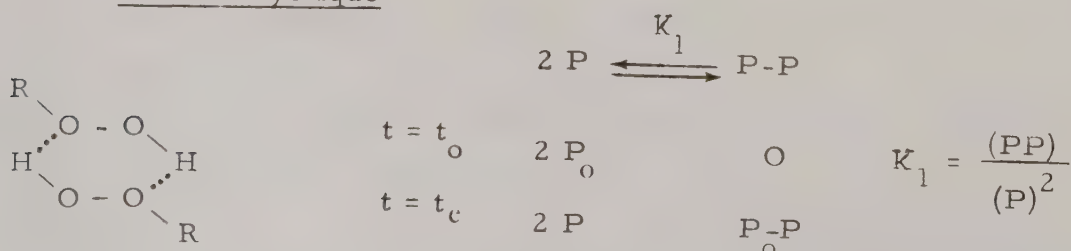
- Formation d'un complexe type acide-base avec les solvants aromatiques (80), les borates, les alcoolates d'aluminium (78).



- En présence d'un monomère (styrène...) formation d'un trimère tel que (79) ; benzène-hydroperoxyde-monomère.

En solution fortement dilué dans le tétrachlorure de carbone, l'hydroperoxyde de t-butyle montre une bande d'absorption à 3554 cm^{-1} . Cette bande est déplacée pour des concentrations plus élevées ou par addition des solvants aromatiques. Ce déplacement est interprété par Ch. WALLING et coll. (80), par la formation d'un dimère cyclique ou formation d'un complexe avec les solvants aromatiques.

Dimère cyclique



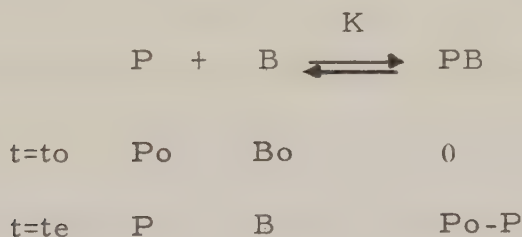
Si on admet que $\text{P} \simeq \text{P}_o$, la concentration du dimère

est faible, la constante d'équilibre K_1 est calculée par la méthode de LIDDEL et BECKER (82). Soit ϵ le coefficient d'extinction à une certaine longueur d'onde (3554 cm^{-1}), et ϵ_0 le coefficient d'extinction du monomère à cette longueur d'onde; on a la relation suivante :

$$\epsilon = \epsilon_0 [1 - 2 K_1 (Po) - \dots] \text{ d'où } K_1 \text{ en l.mole}^{-1}$$

Formation d'un complexe avec les solvants aromatiques qui sont considérés comme une base.

La vibration d'allongement de la liaison O-H passe de 3554 cm^{-1} à 3509 cm^{-1} par addition du benzène.



Avec K la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(PB)}{(P)(B)} = \frac{Po-P}{(P)(B)} = \frac{Po-P}{P [Bo-(Po-P)]}$$

Soit A_0 l'absorbance de l'hydroperoxyde dans CCl_4 avant l'addition du benzène et A après l'addition.

avec
$$P = \frac{A}{A_0} \cdot Po$$

L'équation précédente devient :

$$K = \frac{1 - A/A_0}{A/A_0 [Bo - Po (1 - A/A_0)]} \text{ d'où } K$$

Le tableau 3 présente quelques valeurs de K ainsi que K_1 .

Nous avons envisagé de faire une étude identique avec l' H. P. M. P. B. . Pour éliminer les traces d'eau dans les solvants (tétrachlorure de carbone, benzène) gênante par les vibrations d'allongement O-H, nous les avons séchés sur tamis moléculaire de 4 Å, régénérés sous vide à 300°C .

Tableau 3 :
K et K_1 à
30 et 70° C (79).

Complexe	K. 1/mole	
	70°C	30°C
HPTB-Benzène	0.11	0.15
HPTB-Styrène	0.17	0.27
HPTB-deutééré Styrène	0.50	0.84
	K_1 1/mole	
^{2} HPTB (dimère)	0.60	1.90
^{2} HPTB(dimère) déutééré	0.64	1.65

Le dosage de l'eau, par la méthode de Karl-Fischer, des solvants à l'air nous donne une quantité d'eau de 15 ± 10 p.p.m.

Le spectre infra-rouge a été enregistré sur un appareil Perkin-Elmer, modèle 125.

La figure 5 représente le spectre I.R. de l'H.P.M.P.B. dans CCl_4 .

a) Le tétrachlorure de carbone pur : les bandes d'absorption à 3710 et 3615 cm^{-1} correspondent aux liaisons O-H libres et associées de l'eau (15 ± 10 p.p.m.). Epaisseur de cellule : 1 centimètre. Le flacon a été ouvert à l'air.

b) Vibrations d'allongement de la liaison O-H de l'hydroperoxyde dans le tétrachlorure de carbone :

$$C = 0.02 \text{ mole/l}$$

$$\text{Epaisseur de cellule} = 1 \text{ mm.}$$

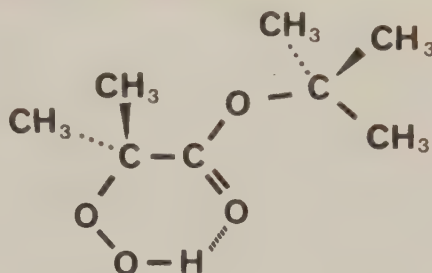
c) Vibrations d'allongement de la liaison O-H de l'hydroperoxyde dans le tétrachlorure de carbone :

$$C = 0.002 \text{ mole/l}$$

$$\text{Epaisseur de cellule} = 1 \text{ cm.}$$

A 3540 cm^{-1} , une absorption très faible présente la liaison O-H non associée (b) et (c).

La bande d'absorption à 3455 cm^{-1} montre la vibration d'allongement de la liaison O-H associé. Cette association est une association intramoléculaire car aucune diminution de l'absorbance n'a été observée à 3455 cm^{-1} , quand on diminue la concentration de l' H. P.M.P.B. de 0.02 à 0.002 mole/litre.



L'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire a été également signalé dans le cas de l'hydroperoxyde de cumyle (83).

A cause de l'existence d'une telle liaison, la formation de dimère cyclique ou d'association avec le solvant n'est pas à envisager. L'H.P.M.P.B. sera considéré comme monomère avec une association intramoléculaire. Nos résultats expérimentaux confirmeront, par la suite, ce point de vue.

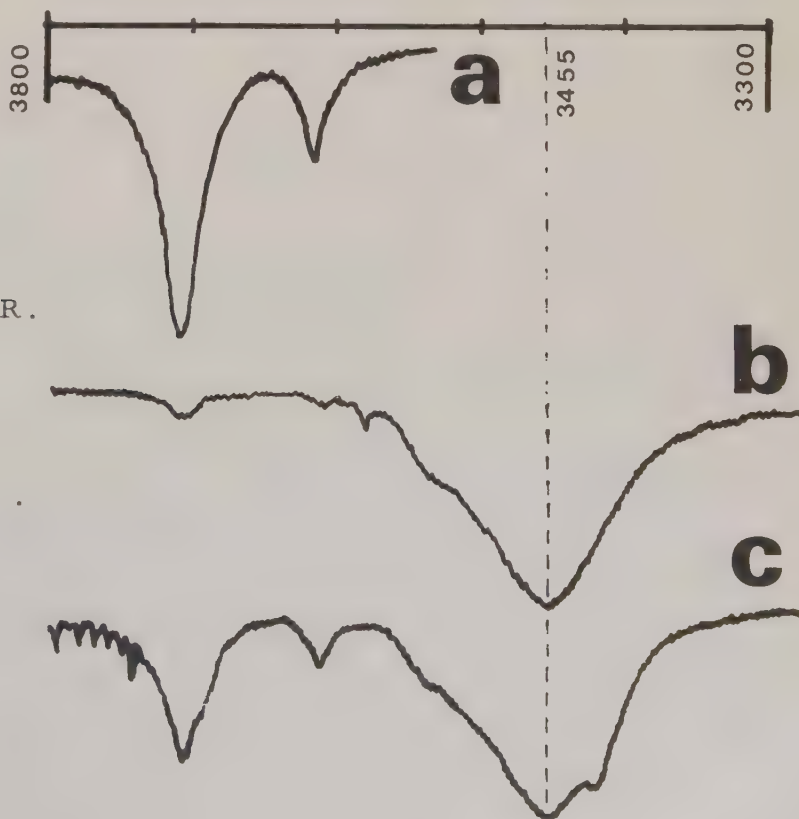


Figure 5 : Spectre I.R.
de CCl_4 pur (a),
et l' H. P. M. P. B.
dans CCl_4 (b) , (c) .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - R.G.SCHULTZ
Advanc. Chem. Sc., 1968, 70, 97-125.
- (2) - RHONE-POULENC
Brevet F., 1 490 631.
- (3) - UNION-CARBIDE
Brevet U.S., 3 365 486.
- (4) - T.W. EVANS
Ind. Engng. Chem., 1938, 30, 55-8.
- (5) - B.A.S.F., H. SOENKSEN
Brevet F., 1 318 496, 1962.
- (6) - R.D. MORIN, A.E. BEARSE
Ind. EngngChem., 1951, 43, 1596-1600.
- (7) - BOUCHARDAT, J. LAFONT
C.R. Acad. Sc., 1886, 102, 171.
- (8) - BOUCHARDAT, J. LAFONT
C.R. Acad. Sc., 1891, 113, 551.
- (9) - BTRAU, WAHLBAUM
J. Prak. Chem., 1894, 49, 1.
- (10) - C. RÜCHARDT
Angew. Chem. Internat. Edit. 1970, 9, 830.
- (11) - KONDARKOW
J. Prak, Chem., 1893, 48, 479.
- (12) - HELKEN
Brevet U.S., 1 902 364.
- (13) - K.R. EDLUND
Brevet U.S., 2 006 734, 1933.
- (14) - W. McCANDLISS
Brevet U.S., 2 041 193, 1939.
- (15) - D. SWERN
Organic Peroxides. Vol. II, p. 300-3.
Wiley Interscience, 1971.
- (16) - J.C. JUNGERS, L. SAJUS
L'analyse cinétique de la transformation
chimique. Vol. I, p. 399, I.F.P. 1967.
- (17) - G.W. ECKERT
Brevet U.S., 3 172 905, 1965.
- (18) - D.R. CORA
Ind. Engng. Chem., Process design and development,
1968, 7(2), 301-2.
- (19) - R. ALTSCHUL
J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 2605-9.
- (20) - D.L. COTTLE
Brevet U.S., 3 741 632, 1956.

- (21) - W. I. GILBERT
Brevet U.S., 3 073 860.
- (22) - H. FERNHOLZ
Brevet Ger., 1 128 428, 1959.
- (23) - H. FERNHOLZ
Brevet Brit., 541 056, 1941.
- (24) - L.A. PINE
Brevet U.S., 3 299 110 , 1967.
- (25) - R.U. HEISLER
Brevet U.S., 3 096 365, 1959.
- (26) - T. KANE
Brevet U.S., 2 014 850 , 1933.
- (27) - B. NOTARI
Chimica e Industria (Milan), 1962, 44, 978-83.
- (28) - T.B. DORRIS
J. amer. chem. Soc., 1938, 60, 358-9.
- (29) - T.B. DORRIS
J. amer. chem. Soc., 1934, 56, 2689-90.
- (30) - H.G. SCHNEIDER
Brevet U.S., 2 065 540 , 1933.
- (31) - S.V. ZARGORODNII
Chem. Abstr., 1956, 50-9 329 f.
- (32) - H. JONES
Brevet Brit., 1 025 052.
- (33) - L.O. RAETHER, H.R. GAMRATH
Brevet U.S., 2 975 210 , 1961.
- (34) - L.O. RAETHER
Brevet U.S., 2 580 647.
- (35) - G.A. LATREMOUILLE
Canad. J. Chem., 1967, 45 (1), 11-16.
- (36) - L.O. RAETHER
Monsato. Tech. Rev., 1964, 9(1), 32.
- (37) - L.O. RAETHER, H.R. GAMRATH
Advanc. Chem. Sev., n° 1965, 48, 66 , Chem.Abstr.1965,
63, 1313 i.
- (38) - M.B. KNIGHT
J. amer.chem.Soc., 1953, 75. 6212-5.
- (39) - J.H. SIMONS
J. amer. chem. Soc., 1941, 63, 1921-2.
- (40) - L.O. RAETHER, H.R. GAMRATH
Ind. Engne. Chem., Process design and development,
1963, 2, 133-8.
- (41) - A.E. BEARSE
Brevet U.S., 3 414 999.
- (42) - A.E. BEARSE
Brevet U.S., 3 415 000.

- (43) - P.E. PETERSON, F.V.P. TAO
J. org. Chem., 1964, 29(8), 2322-5.
- (44) - P.E. PETERSON, G. ALLEN
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3608.
- (45) - P.E. PETERSON
J. org. Chem., 1962, 27, 1505-9.
- (46) - P.E. PETERSON
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 5834.
- (47) - A. CHABLAY
C.R. Acad. Sc., 1960, 250, 2722-3.
- (48) - D.L. COTTLE
Brevet U.S., 2 678 322, 1954.
- (49) - N.M. BOTNICK (R. & H.)
Brevet U.S., 3 037 052.
- (50) - D.I. SALETAN,
Dissertation Abstracts, 1952, 12, 275-6.
- (51) - HIROSHI ARIKAWA
Kagaku No Jikken, 1966, 17(4), 394-52,
Chem. Abstr., 1968, 68, 12 345 h.
- (52) - ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY
Vol. 5, p. 802-5, Intersciences. Encyclopedia
New-York, 1950.
- (53) - SALEMON and HALE
Ion Exchange, a Laboratory Manuel.
- (54) - A. GAUVREAU
Thèse Toulouse 1967.
- (55) - Ed. : N.M. EMANUEL
The Oxidation of Hydrocarbon in Liquid Phase,
p. 54, Pergamon Press. 1965.
- (56) - R.L. CHURCHWELL
J. of gas Chromatography, 1964, P275.
- (57) - W.A. DIETZ
J. of gas Chromatography, 1967, P68.
- (58) - Brevet U.S., 3 013 077, 1961.
- (59) - Brevet U.S., 3 068 275, 1962.
- (60) - Brevet F., 1 363 506, 1964.
- (61) - E. RAFII
D.E.A., Marseille 1969.
- (62) - H.R. GERSMANN, H.J.W. NIEUWENHUIS, A.F. BICKEL
Proc. chem. Soc., 1962, 279.
- (63) - J. KALOUSTIAN, E. RAFII, L. LENA, J. METZGER
Bull. Soc. chim., 1971, 12, 4411.
- (64) - T.G. TRAYLOR
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3698.

- (65) - D.E. VAN SICKLE
J. org. Chem., 1972, 37, 1392 et 1398.
- (66) - D. LEFORT, J. SORBA, D. ROUILLARD
Bull. Soc. chim., 1961, 2219.
- (67) - V. VORBIEV, D. LEFORT, J. SORBA, D. ROUILLARD
Bull. Soc. chim., 1962, 1577.
- (68) - L. BATEMAN, AL. MORRIS
Trans. Faraday Soc., 1953, 49, 1026.
- (69) - R. HIATT
Can. J. Chem., 1964, 42, 2754.
- (70) - K. ITO, S. SAKAI, Y. ISHII,
Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, 68, (12), 2400.
- (71) - V.J. KARNOJITZKY
Chimie et Industrie. Génie Chimique, 1969, 101, 853.
- (72) - J. BLUM
Thèse Strasbourg 1959.
- (73) - Ch. WALLING, M.J. MINTZ
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1515.
- (74) - S. W. BENSON, K.W. EGGER, D.M. GOLDEN
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 468.
- (75) - D. J. TRECKER, R.S. FOOTE
J. org. Chem., 1968, 33, 3524.
- (76) - D.J. TRECKER, R.S. FOOTE
Chem. Communications, 1967, 841.
- (77) - A. U. TOBOLSKY, L.R. MATLACK
J. Poly. Sc., 1961, 55, 49.
- (78) - L. LENA
Thèse Marseille, 1971.
- (79) - C. WALLING, L. HEATON
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 38.
- (80) - C. WALLING, L. HEATON
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 48.
- (81) - S. KATO, T. ISHIHARA, F. MASHIO
Bulletin of Japan. Petroleum Institute, 1970, 12, 117.
- (82) - U. LIDDEL, E.D. BECKER
Spectrochim. Acta, 1957, 10, 70.
- (83) - H. HUGHES, L. BALTEMAN
J. chem. Soc., 1952, 4592.
- (84) - M. AVRAMOFF, Y. SPRINZAK
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 1655.
- (85) - M. AVRAMOFF, Y. SPRINZAK
Proc. Chem. Soc., 1962, 150.
- (86) - Ed. : G. PORTER
Progress in Reactions Kinetics, vol. 5, p. 29,
Pergamon Press 1970.

chapitre

II

MISE AU POINT SUR

-LA DECOMPOSITION RADICALAIREMENT
INDUITE DES PERCOMPOSES

-REACTIVITE DU RADICAL ALCOXYLE

-RELATION ENTRE $\Delta H^\ddagger$ ET $\Delta S^\ddagger$



S O M M A I R E

	Pages
<u>Première Partie :</u>	
DECOMPOSITION RADICALAIREMENT INDUITE DES PERCOMPOSES.	
A - Décomposition par les acides et les réducteurs	48
B - Décomposition par un mécanisme radicalaire	49
1 - Décomposition thermique	49
2 - Décomposition induite radicalairement par les initiateurs	53
3 - Décomposition induite radicalairement par des composés possédant un hydrogène labile	53
a) Les alcools primaires et secondaires	54
b) Les alcools tertiaires	71
c) Les éthers	73
d) Autres composés : les amines, phényl hydrazine, triéthylétain	81
e) Les peracides	83
<u>Deuxième Partie :</u>	
REACTIVITE DU RADICAL ALCOXYLE	
A - Réactions susceptibles de se produire	84
1 - Addition	84
2 - Dismutation	84
3 - Réaction de β -scission	84
4 - Réaction d'abstraction	85
B - Calcul de la constante de vitesse relative de la réaction d'abstraction	86
1 - Méthode directe	87
2 - Méthode indirecte	89
C - Effet du solvant sur la réaction d'arrachement d'hydrogène	89

D - Rôles du solvant sur la compétition entre les réactions d'arrachement et de β -scission	92
---	----

Troisième Partie :

RELATION ENTRE $\Delta H^\ddagger$ et $\Delta S^\ddagger$ TEMPERATURE ISO-CINETIQUE	98
BIBLIOGRAPHIE	100

-oOo-

PREMIERE PARTIE :

DECOMPOSITION RADICALAIEMENT INDUITE DES PERCOMPOSES

- O -

Introduction .

Les réactions qui interviennent lors de la décomposition des hydroperoxydes sont liées à des processus importants, tels que l'autoxydation des hydrocarbures, des alcools, la polymérisation des oléfines....

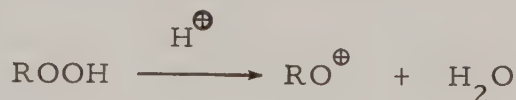
De nombreux ouvrages ont paru qui traitent aussi bien de l'autoxydation que de la décomposition (35, 97, 103, 104, 105, 106, 107).

L'étude de la décomposition des hydroperoxydes dans différents solvants peut éclairer la nature des réactions qui interviennent lors de ces processus, réactions dans lesquelles les hydroperoxydes, aussi bien que les solvants, jouent un rôle important.

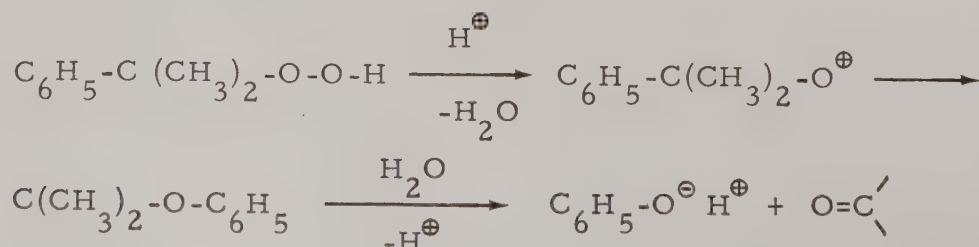
La littérature concernant la décomposition des hydroperoxydes est accompagnée de beaucoup de contradictions, ces contradictions peuvent être expliquées en partie si on garde à l'esprit que les hydroperoxydes peuvent se décomposer par plusieurs voies (2).

A - DECOMPOSITION PAR LES ACIDES ET LES AGENTS REDUCTEURS.

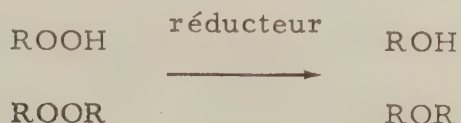
L'intermédiaire formé lors de la décomposition des hydroperoxydes, par les acides, est l'ion oxonium.



L'exemple type est la formation du phénol à partir de l'hydroperoxyde de cumyle.



Les agents réducteurs transforment les hydroperoxydes en alcools et les peroxydes en éthers correspondants (3, 4).



citons :

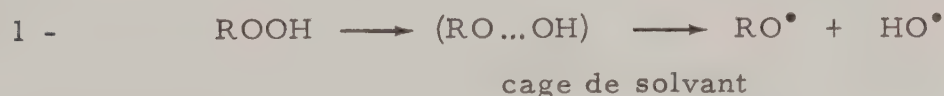
- Les différents modes d'hydrogénation :
 - . par l'hydrogène gazeux en présence de divers catalyseurs,
 - . par l'hydrure double d'aluminium et de lithium, le borohydrure de sodium, etc...
- La réduction par divers composés du soufre : thiols, sulfure de sodium, sulfite de sodium.
- La réduction par les amines et par certains dérivés du phosphore.

Enfin, diverses autres réactions catalysées par les métaux (mécanisme de Haber et Weiss, de Mars et Van Krevelen, ...) et les réactions d'époxydation (Halcon, ...).

B - DECOMPOSITION PAR UN MECANISME RADICALAIRE.

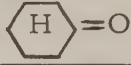
1) Décomposition thermique (unimoléculaire).

La coupure homolytique de la liaison peroxydique suivant la réaction 1 est rarement observée.



Des réactions secondaires interviennent ; elles sont souvent plus importantes que la décomposition par scission homolytique. Ainsi la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle, lors de la polymérisation de styrène, est cent fois plus élevée que la vitesse de disparition de l'H.P.C. dans le benzène à la même température (6, 7, 8). Un effet identique a été également signalé pour l'hydroperoxyde de cyclohexyle (102).

Le tableau 1 présente l'effet de solvants sur la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde de tétralyle et t-butyle.

H.P. de tétralyle (108)	
Solvant	% décomposition après 1 h. à 116° C
	10
Cl— Φ	10
	30
	41
	78

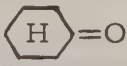
H. P. de t-butyle (9)	
Solvant	% décomposition après 1h. à 73.5° C.
Cl - Φ	0
	4
Styrène	9
i-Pr - OH	20
n-Bu - OH	31

Tableau 1

Parmi les solvants cités, certains possèdent un ou plusieurs hydrogènes labiles de sorte qu'ils seront capables de participer à la décomposition des hydroperoxydes (Chapitre II-3), pour ceux qui n'en possèdent pas, il existe un effet de solvant que nous vérifierons au cours de la deuxième partie de ce chapitre.

Généralement, il est admis que la décomposition des hydroperoxydes suit un mécanisme complexe où la coupure homolytique

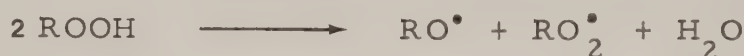
de la liaison peroxydique est accompagnée par une série de réactions radicalaires en chaîne ainsi que des réactions d'oxydo-réductions.

Les réactions en chaînes suivantes sont l'exemple des réactions qui interviennent lors de la décomposition des hydroperoxydes (12)



La vitesse de décomposition des hydroperoxydes tertiaires est, en général, du premier ordre par rapport à l'hydroperoxyde. Un ordre égal à deux ou fractionnaire a été signalé lors de la décomposition thermique des hydroperoxydes secondaires ou primaires, tels que : l'hydroperoxyde de cyclohexenyle (99), tétralyle (108), sec-décyle (109) et p. méthyl benzyle (110).

L'existence de la forme dimère :



a été proposée par L. BATEMAN (99) pour expliquer ses résultats cinétiques, alors que BENSON (12) suggère la coupure de la liaison $\text{HOOC}-\text{H}$ pour interpréter ce résultat.



Dans le cas des hydroperoxydes tertiaires, l'existence de la forme dimère a été démontrée par WALLING (95) et les résultats cinétiques de DENISOV (117) sont en faveur d'une telle coupure bimoléculaire.

La constante de vitesse dépend en outre, de la concentration de l'hydroperoxyde, de la pureté des solvants (94, 95). Pour signaler l'importance de ce dernier facteur, rappelons que, par traitement des solvants (benzène) par l'hydruure de calcium à reflux, la constante de vitesse diminue d'environ quatre fois, sans que la compo-

sition du solvant déterminée par c.g.l. soit changée (94).

L'énergie d'activation pour l'hydroperoxyde de t-butyle qui est le plus étudié de tous, varie de 43 (94) à 39 (35) Kcal/mole. La première valeur semble être la plus raisonnable car elle est supérieure à 42 Kcal/mole qui est l'énergie de dissociation de la liaison D(RO-OH), calculée par BENSON (12).

Nous avons groupé, dans le tableau 2, l'énergie d'activation pour la décomposition purement unimoléculaire de quelques hydroperoxydes (concentration : 0,02 à 0,06 m/l).

Hydroperoxyde	Solvant	$\log \frac{A}{\text{sec}^{-1}}$	E_a Kcal/m	T °C	Réf.
Ethyle	g.	13.4	37.7	280 - 380	114
i-Propyle	g.	15.2	40	280 - 380	114
t-Butyle	g.	13.7	37.8	280 - 380	114
" "	Toluène	15.8	43	170 - 215	94
" "	n-octane	15	39	150 - 180	111
" "	Cl-Benzène	12.5	33	80 - 105	117
" "	n-Butanol	6.7	20	80 - 105	117
Cumyle ^b	White-oil	11.1	29	117 - 169	101
" "	Cumène	8.9	26.6	150	112
Tétralye ^b	"White-oil"	-	31.4	121 - 166	118
" " ^b	" "	11.1	29	117 - 169	101
" "	Tétraline	9.3	24.4	88 - 135	108
" " ^b	S. oléfinique ^c	-	20	88 - 135	118
$\phi\text{-CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$	Benzène	-	30.6 ^a	144 - 176	98
$\phi\text{(i-Pr)HCOOH}$	Benzène	-	29.8 ^a	134 - 174	98
i-Pr $\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ ^b	"White-oil"	10.0	26.9	117 - 169	101
n-octyle ^b	" "	10.0	26.9	117 - 169	101
Sec-Décyle	n-Décane	12.0	31.7	150	109
Cyclohexyle	Cyclohexane	14.8	34	130 - 150	102
Cyclohexenyle	Benzène	13.8	26	80 - 100	99
Décalye	Décaline	13.9	32.1	140 - 162	113
" "	o-dichloro-Benzène	13.3	30.2	141 - 156	113
" "	Ethylène glycol	12.6	28.0	141 - 156	113
Diméthyl-1,4 cyclohexyl	Diméthyl-1,4 Cyclohexane	13.2	32.8	120	115

a - Calculé à partir de $\Delta H^\ddagger$.

b - En présence de 0.02 m/l de N-phényl naphtylamine-1.

c - Polybutène, Hexène-1 éthyl-2.

Tableau 2

2) Décomposition induite radicalairement par un initiateur.

Les initiateurs sont des composés susceptibles de se décomposer en radicaux à des températures où l'hydroperoxyde est stable, ce sont notamment :

- les azonitriles (13).

Citons l'azo-di-isobutyronitrile (A.D.B.N.), l'azo-di-cyclohexanenitrile (A.D.C.N.).

L'addition de 0,04 mole/l d'A.D.B.N. à une solution d'hydroperoxyde de t-butyle (0,2 mole/l) dans le benzène, augmente la vitesse de décomposition : environ dix fois (9).

- les peresters, les peroxydes (10, 11, 12).
- l'hyponitrite de t-butyle (14).

Nous reviendrons sur ce mode de décomposition au chapitre III, deuxième partie.

3) Décomposition induite radicalairement par des composés possédant un hydrogène labile.

Soit le radical $\text{CH}_3-\overset{\cdot}{\underset{\text{X}}{\text{C}}}$, X étant un substituant.

X	CH ₃	CH ₂ OH	COOR	CN	COC ₂ H ₅	OH	OC ₂ H ₅
Densité relative du spin H = 100 %	91.9	92.1	92.8	85.2	83.8	84.0	82.2

Tableau 2a.

Le tableau 2a indique la diminution de la densité du spin sur le C-α par un substituant X.

La diminution de la densité du spin est une indication qualitative sur l'effet de stabilisation du radical par le substituant (96). Il faut s'attendre, par conséquent, que cet effet relativement faible favorise la formation des radicaux α-hydroxyalcoyle et α-alcoxyalcoyle à partir des alcools primaires, secondaires et des éthers.

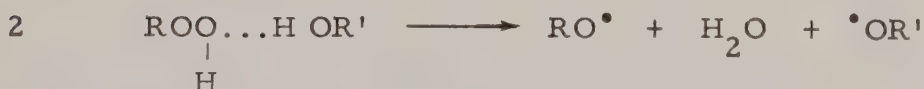
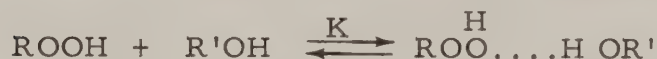
a) Les alcools primaires et secondaires.

La décomposition des hydroperoxydes dans les alcools, à notre connaissance, a été peu étudiée, exceptés les travaux de KHARASCH et coll. (2), MESORBIAN et coll. (9), OGIBIN et coll. (93) et DENISOV (117).

Mésorbian propose la réaction globale suivante pour expliquer la formation des produits de décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle dans l'alcool benzylique (une mole d'eau et 0,6 mole de benzaldéhyde/mole de l'H.P. décomposé)



Denisov envisage, pour la décomposition des hydroperoxydes dans le n-butanol en présence d'inhibiteur, outre la coupure homolytique, la formation des radicaux alcoyle à partir des alcools.



Les deux réactions précédentes sont proposées pour tenir compte de la décomposition rapide de l'hydroperoxyde de t-butyle dans le n-butanol et sa faible énergie d'activation (tableau 2). R. HIATT (119) signale que la formation d'un tel complexe n'a pas été démontrée et les produits de la décomposition ne sont pas analysés. Par contre, il a été démontré que la constante de vitesse k varie avec la constante diélectrique du milieu.

OGIBIN et PALANUER (93) démontrent que la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle dans le n-butanol et le cyclohexanol est une réaction d'ordre un et qu'on observe une courte période d'autoaccélération. L'addition d'inhibiteur diminue la constante de

vitesse , environ 20 fois, ils en déduisent que la décomposition est induite .

k apparent de
1er ordre
à 115° C (93)

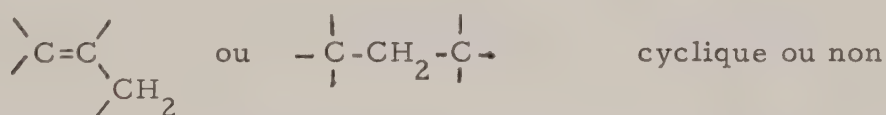
Solvant		
n-butanol	n-butanol + inhibiteur	cyclohexanol
4,4 10 ⁻⁴	2,2 10 ⁻⁵	1,7 10 ⁻⁴

Ils envisagent (93), outre les deux réactions précédentes, la décomposition induite de l'hydroperoxyde :

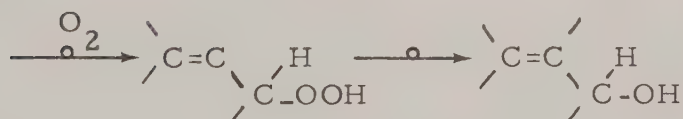


où $X^\bullet$ est un radical alcoyle ou α -hydroxyalcoyle dérivé de l'alcool. Les auteurs considèrent qu'environ 90 % de l'hydroperoxyde est décomposé suivant la réaction 3 et les réactions 1 et 2 interviennent pour 10 %.

La décomposition induite peut intervenir également lors de l'autoxydation des hydrocarbures. En effet, les alcools secondaires sont les produits d'autoxydation des hydrocarbures de forme :



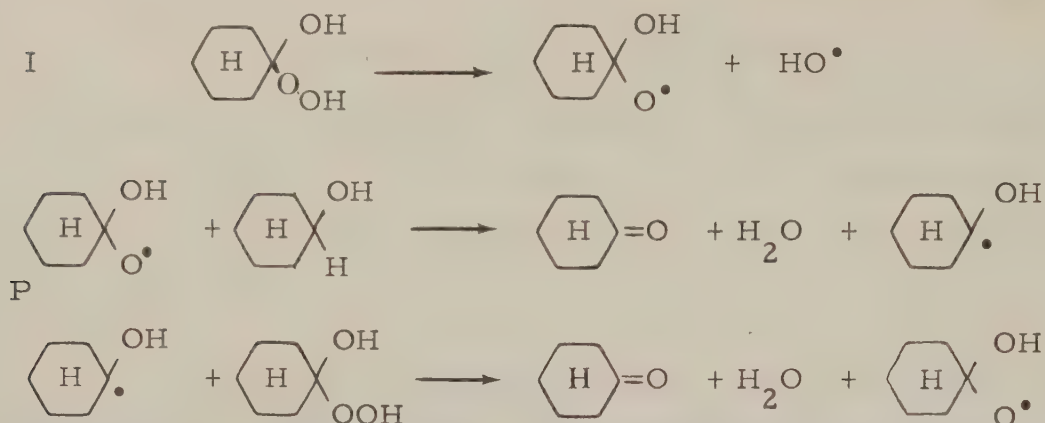
De sorte que pour des taux de conversion élevés, on a :



L'alcool secondaire, ainsi formé dans le milieu, réagit sur l'hydroperoxyde dans une suite de réactions en chaîne. C'est ainsi que lors de l'autoxydation du cyclohexanol par l'air , suivie de l'étude de la décomposition de l'hydroperoxyde ainsi obtenu, on obtient des rendements en cyclohexanone de l'ordre de 150 % (45).

A priori, la décomposition d'une mole d'hydroperoxyde conduit à une mole de cyclohexanone , une mole d'eau et 0,5 mole d'oxygène. Nous verrons au chapitre III.C, comment de tels résultats

peuvent s'exprimer en tenant compte des réactions suivantes :



Le bilan global de cette étape de propagation est :



Il en est de même des résultats de KURKOV (1) pour l'autoxydation du cyclohexène et de l'éthylbenzène en présence et absence de catalyseurs à base de Rh et Co (tableau 2 b). On constate que pour les taux d'avancement élevés, le rapport cétone/alcool augmente, ce qui montre que l'alcool formé dans le milieu n'est pas inactif.

Catalyseur	T (heure)	Conversion %	(Cétone)/(Alcool)	% $\text{Me}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\phi$	% $\text{Me}-\underset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{OH}$	% H.P.
sans	10	8	10	20	2	76
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$	2	8	2	66	33	3
" "	10	34	4	80	19	2
$\text{Rh}(\text{AcAc})_3$	2	10	1,5	60	40	2
" "	10	29	4	80	20	1
$\text{Rh}(2\text{-EH})_3$	2	13	2	67	33	2
" "	10	36	4	82	18	1

(2-EH) : Ethyl-2 hexanoate.

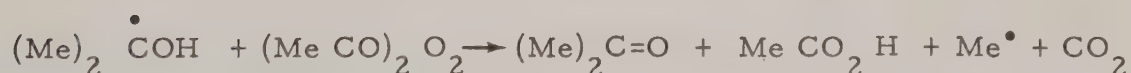
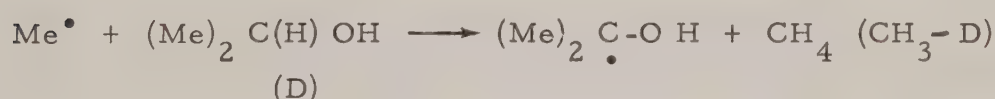
Tableau 2 b : Autoxydation de l'éthyl benzène à 120° C (1).

La littérature concernant la décomposition des peresters, peracides, peranhydrides et les peroxydes, dans les solvants protiques, est riche. L'analyse comparée des travaux sur les différents percomposés, nous aidera à mieux comprendre la décomposition des hydroperoxydes, et sera un guide utile pour la suite de nos travaux sur la décomposition de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle.

En 1925, GELISSEN et HERMANS (15) signalent que la décomposition du peroxyde de benzoyle dans l'isobutanol donne 0,24 mole de l'isobutanol par mole du peroxyde décomposés.

Les travaux de KHARASCH et coll. (16) ont démontré, sans équivoque l'hypothèse de NOZAKI (17, 18) selon laquelle l'hydrogène porté par le carbone fonctionnel est attaqué par les radicaux, et non pas l'hydrogène du groupement hydroxyle.

Ils proposent les réactions en chaîne suivantes pour justifier la formation de cétone correspondant à l'alcool secondaire utilisé.



L'expérience consiste à décomposer l'anhydride peracétique dans de l'isopropanol (OD), le méthane formé est brûlé ; les résultats obtenus montrent que la quantité d'eau lourde est négligeable.

Par contre, avec l'isopropanol (D-2) dans l'isopropanol, ils obtiennent un mélange de CH_4 et CH_3D .

Dans le tableau 3, nous avons résumé les résultats obtenus par KHARASCH (16) lors de la décomposition du peroxyde d'acétyle dans une série d'alcools.

Alcools primaires Aldéhydes

Alcools secondaires Cétones

Solvant	i-Pr OH	Butanol-2	n-butanol	i-butanol
Cétone ou aldéhyde (a)	0, 89	0, 75	0, 14	0, 12
CO			0, 36	0, 22
C ₃ ⁻ et C ₃ ^(a, b)			0, 36	0, 22

a) mole/mole du peroxyde de diacétyle décomposé

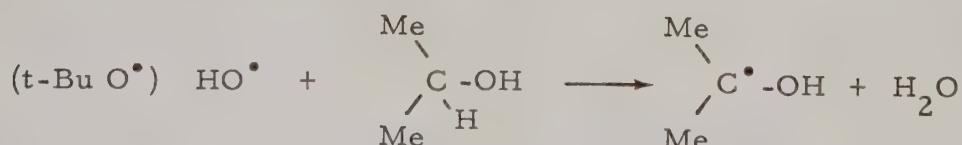
b) Propane 90 % propène 10 %

Tableau 3.

On constate que la quantité d'aldéhyde est plus petite que la quantité de cétone, ceci peut être expliqué par la réactivité des aldéhydes vis-à-vis des radicaux, nous y reviendrons dans le paragraphe consacré aux alcools primaires.

L'abstraction de l'atome d'hydrogène en α de l'alcool a été démontrée directement par la résonance paramagnétique électronique (19).

Par irradiation d'un mélange de propanol-2 et d'hydroperoxyde de t-butyle à 110 K, dans la cavité d'un spectrographe R.P.E., on obtient un septuplet qui prouve la formation du radical hydroxy-2 propyle-2.



Le proton du groupement hydroxyle n'intervient pas dans le couplage, ceci est dû à l'échange rapide du proton avec d'autre molécule.

L'homolyse de la liaison (C-H) au lieu de (O-H), (N-H) ou (O-C), est la conséquence de l'énergie élevée de ces dernières.

Le tableau suivant résume l'énergie de dissociation des différentes liaisons qui interviendront dans la suite du travail (92).

<u>Liaison</u>	<u>D(X-H) Kcal/mole</u>
HO CH ₂ -H	92
HOCH(CH ₃)-H	90
CH ₃ O-H	102
C ₂ H ₅ O-H	102
CH ₃ C(O)-H	88

- Mécanisme de décomposition des percomposés dans les alcools primaires et secondaires.

L'étude cinétique, de la décomposition de l'anhydride perbenzoïque dans différents solvants, montre que l'ordre de la réaction, par rapport au peroxyde, varie de 1 à 2. Elle est accélérée dans des solvants ayant un hydrogène labile (17), (tableau 4).

Solvant	% Décomposition	
	10'	60'
C Cl ₄		13
Cyclohexane		20
Dioxane		51
Ethanol	82	-

Tableau 4.

La décomposition est inhibée par l'utilisation d'inhibiteurs tels le m-dinitrobenzène, p-t-butyl catechol, hydroquinone, oxygène. De l'ensemble de ces résultats, il résulte que la réaction de décomposition monomoléculaire des percomposés est accompagnée par une réaction de décomposition en chaîne.

Les auteurs sont en général unanimes sur le fait que :

1°) Il s'agit d'une réaction radicalaire en chaîne,

2°) La première étape est l'arrachement de l'hydrogène en α de carbone fonctionnel, pour former le radical α -hydroxyalcoyle.

Première étape :



avec $X^\bullet$: (t-Bu O $^\bullet$, HO $^\bullet$,  , CH₃ $^\bullet$)

Deuxième étape :

Deux mécanismes ont été proposés pour cette étape :

- Substitution homolytique bimoléculaire S_H²
- Transfert d'hydrogène.

Premier mécanisme : Substitution homolytique bimoléculaire.

La formation d'un hémiaacylal (20) et les expériences effectuées avec des molécules marquées montrent que le radical α -hydroxyalcoyle attaque la liaison oxygène-oxygène des peranhydrides (21, 22).



Une telle mode de décomposition est en accord avec les travaux de BARTLETT (18), KHARASCH (16, 23) et S. KATO (24) où ils signalent la décomposition induite des peranhydrides dans les alcools.

Dans le mécanisme proposé, la liaison peroxydique est rompue et il y a formation d'un fragment du peroxyde et un hémiaacylal.

L'hémiaacylal formé se décompose spontanément pour former la cétone ou l'aldéhyde correspondant à l'alcool et l'acide carboxylique

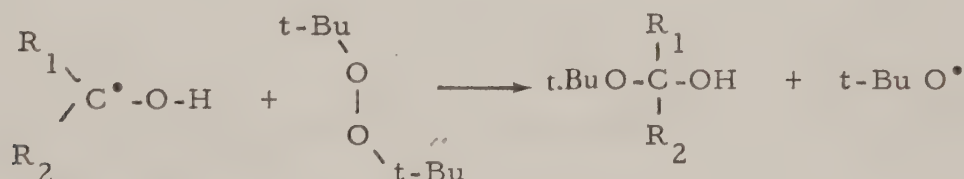


Un mécanisme similaire est également accepté pour des composés tels que : les peresters (25), les peracides (26, 27) et les persulfates (28, 29).

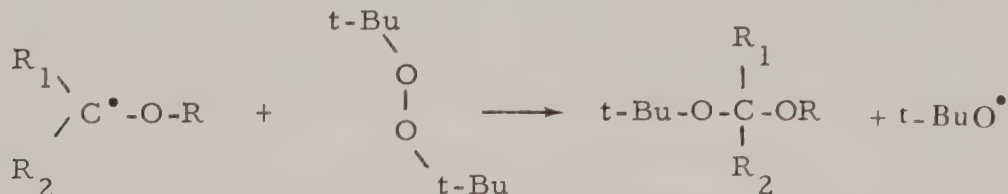
Deuxième mécanisme : Transfert d'hydrogène.

E.S. HUYSER et coll. (30) proposent un deuxième mécanisme pour la décomposition des peroxydes dans les alcools. Ils constatent que le peroxyde de t-butyle se décompose rapidement dans les alcools primaires et secondaires, mais que la vitesse de décomposition est lente dans le cas des éthers.

Si l'on accepte le premier mécanisme, à savoir formation d'un hémiacétal :



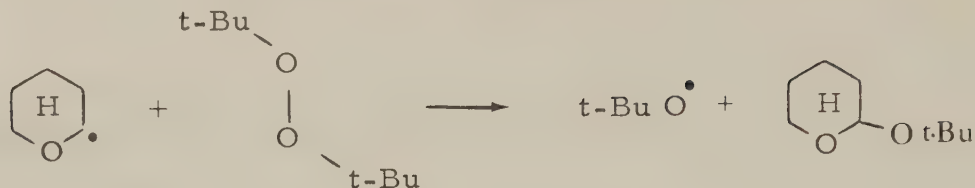
un processus similaire doit être attendu pour le radical α -alcoxyalcoyle obtenu à partir d'un éther :



Or, les résultats expérimentaux montrent que ceci n'est pas le cas. La vitesse de décomposition du peroxyde de t-butyle n'est pas affecté par les éthers, et la décomposition suit une cinétique simple de premier ordre.

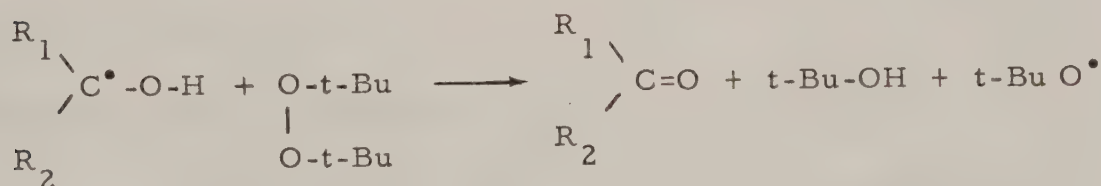
En outre, si une telle réaction avait eu lieu, un acétal stable se serait formé qu'il aurait été possible d'isoler, en particulier

dans le cas des éthers cycliques.



Or, aucune trace du t-butoxy-2 tétrahydropyrane n'est détectée lors de la décomposition du peroxyde de t-butyle dans le T.H. P. (30).

L'auteur en déduit que l'interaction du radical α -hydroxycycoyle avec la liaison peroxydique est une particularité de la fonction hydroxyle. Le transfert d'un atome d'hydrogène du groupement hydroxyle du radical, par le mécanisme ci-dessous, satisfait cette nécessité et explique la décomposition induite.



En outre, du point de vue énergétique, le transfert d'un atome d'hydrogène par ce mécanisme est exothermique. La coupure de la liaison (O-H) est compensée par la formation d'une autre (t-butanol). L'énergie de formation de la liaison D_{π} (C=O) est calculée à partir de $D(\text{C=O}) = 150 \text{ Kcal/mole}$ et $D(\text{C-O}) = 77 \text{ Kcal/mole}$.

$$\begin{aligned} D_{\pi}(\text{C=O}) &= D(\text{C=O}) - D(\text{C-O}) \\ &= 73 \text{ Kcal/mole} \end{aligned}$$

$$D(\text{O-O}) = 37 \quad \text{''-}$$

d'où, le bilan de la réaction :

$$(\Delta H) \text{ réaction} = -73 + D(\text{O-O}) = -36 \text{ Kcal/mole}$$

Le système perd donc 36 Kcal/mole, il s'agit d'une réac-

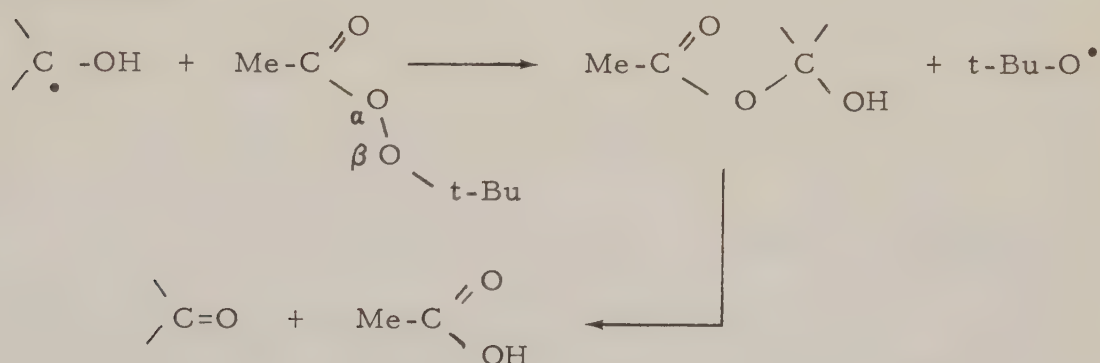
tion exothermique, ce qui est un facteur en faveur de ce mécanisme.

C. WALLING et coll. (31), dans une étude sur la décomposition induite des peresters et les peranhydrides mixtes déterminent le point d'attaque et le vecteur de chaîne, et penchent en faveur du premier mécanisme.

1ère étape :



2ème étape :



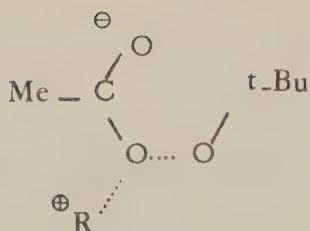
Ils considèrent que pour la deuxième étape il faut tenir compte de deux facteurs.

1°) Facteur stérique :

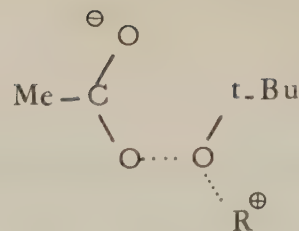
Le radical α -hydroxyalcoyle peut attaquer les deux oxygènes O_α et O_β du groupement peroxydique. L'encombrement stérique du groupement t-butyle favorisera une position par rapport à l'autre. C'est ainsi que dans le cas de peracétate de t-butyle l'attaque a lieu sur O_α . Ceci est en accord avec les résultats de HUYSER (30), à savoir : la décomposition lente et unimoléculaire du peroxyde de t-butyle dans les éthers. L'encombrement stérique des deux groupements t-butyliques protègent les oxygènes peroxydiques de l'attaque des radicaux α -alcoxyalcoyles.

2°) Facteur polaire :

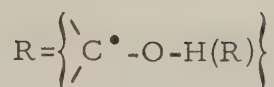
Considérons les deux états de transitions possibles, lors de la décomposition d'un perester : le peracétate de t-butyle.



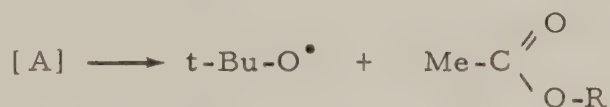
[A]



[B]



Dans l'état de transition (A), les charges sont moins séparées par conséquent (A) sera favorisée par rapport à (B).



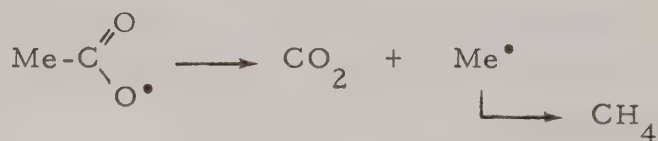
- Vecteur de chaîne :

Avec l'influence des facteurs polaires et stériques retenus par C. WALLING, on peut trouver le vecteur de chaîne lors de la décomposition des peresters ou des peranhydrides mixtes dans les alcools ou dans les éthers. Nous allons citer quelques exemples :

1- Décomposition du peracétate de t-butyle :

Dans ce cas, les produits obtenus sont l'acide acétique, le t-butanol et des traces de CO_2 .

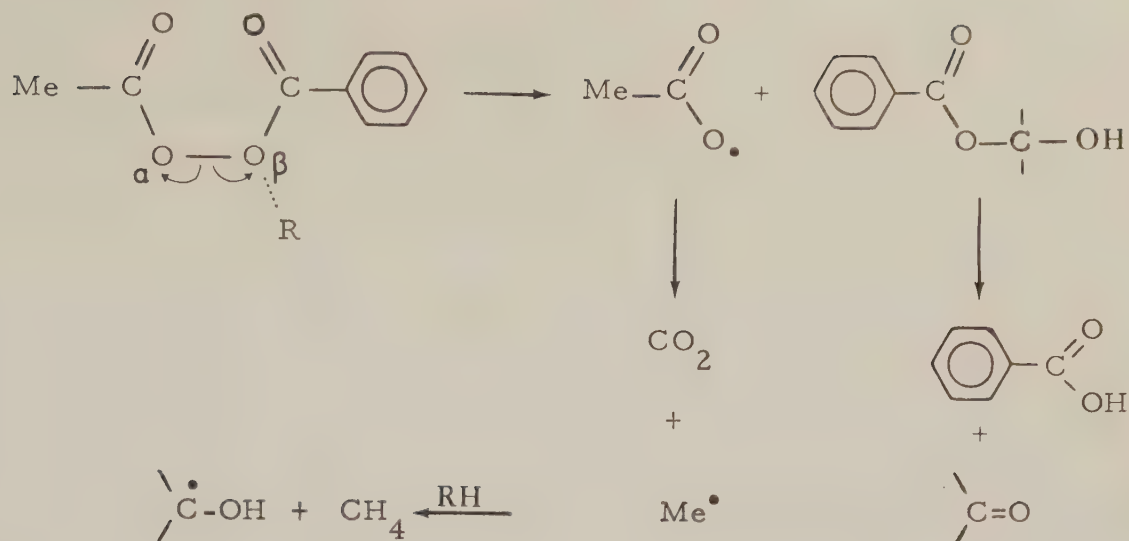
On en déduit que le vecteur de chaîne est le radical t-butoxy, car si le radical acyloxy était le vecteur de chaîne, il se serait décarboxylé et la quantité de CO_2 aurait augmenté et celle de l'acide acétique aurait diminué.



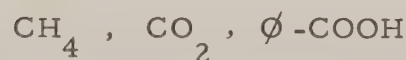
2- Décomposition de peranhydrides mixtes d'acétyle et de benzoyle (31, 32) :

Le facteur stérique n'intervient pas et le facteur polaire est en faveur de la position O_{β} , car un tel état de transition sera

stabilisé par résonance.



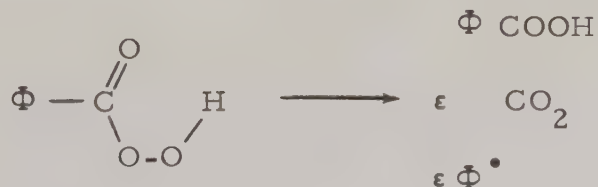
Les produits de la réaction sont :



L'absence de benzène ou seulement des traces montre que le vecteur de chaîne est le radical méthyle dérivé du radical acyloxy et que l'attaque a bien lieu sur la position de O_β .

3 - Acide perbenzoïque.

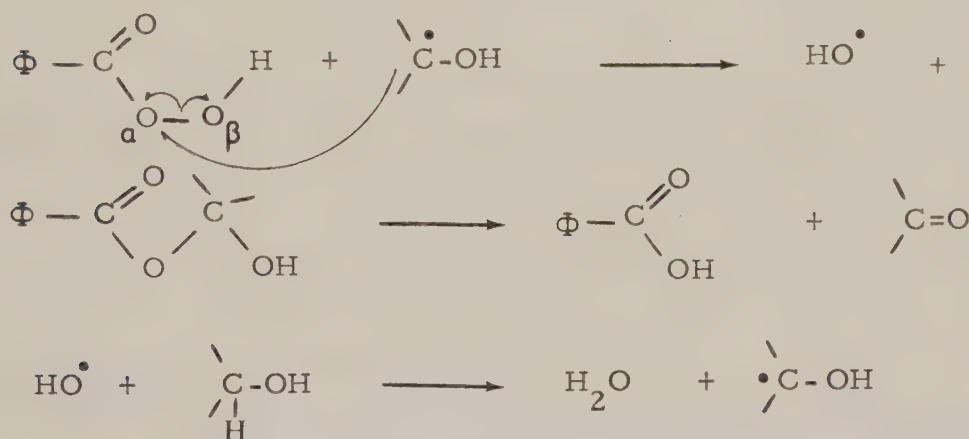
Par la décomposition induite de l'acide perbenzoïque dans les alcools (26), les éthers (27) et les hydrocarbures (54, 55) les auteurs obtiennent quantitativement l'acide benzoïque et seulement des traces de CO_2 et concluent que le vecteur de chaîne est le radical benzyloxy.



En faisant intervenir les facteurs de Walling, on constate que :

- La position O_α est favorisée par le facteur polaire,
- La position O_β est favorisée par le facteur stérique,

Le fait d'obtenir de faible quantité de CO_2 prouve que le radical benzyloxy n'a pas été formé car il se serait décarboxylé, bien que ce radical montre peu de tendance à se décarboxyler (44, 55). En outre, la quantité de l'acide benzoïque est plus élevée que celle qu'on obtient lors de la décomposition de l'anhydride perbenzoïque dans les mêmes solvants (20). Donc le facteur polaire l'emporte et le peracide est attaqué sur la position O_α .



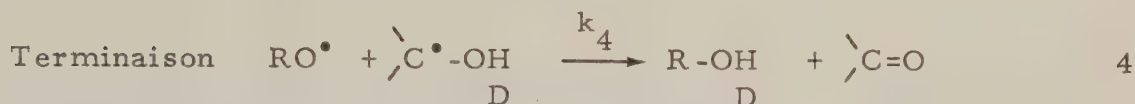
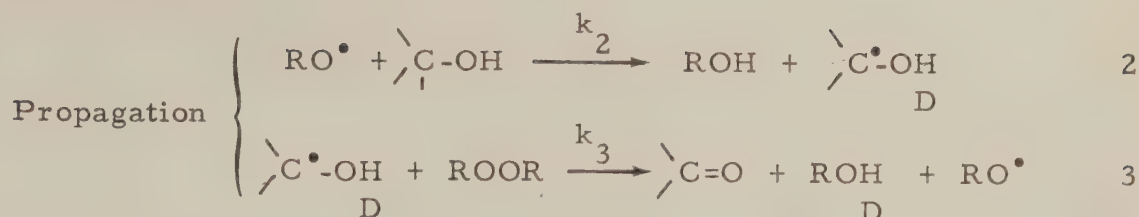
Par conséquent, l'interprétation des auteurs qui est en faveur du facteur stérique est mise en doute (31). Le vecteur de chaîne est alors le radical $\text{HO}^\bullet$.

- Choix entre les deux mécanismes.

L'utilisation des molécules marquées, suivie d'une étude cinétique a permis à HUYSER et coll. (33) de confirmer le mécanisme qu'ils avaient déjà proposé (30) : transfert de l'hydrogène du groupement hydroxyle du radical α -hydroxyalcoyle lors de la décomposition induite du peroxyde de t-butyle, dans les alcools.

En outre, ils mettent en évidence la différence qui existe entre le peroxyde de t-butyle d'une part, les peresters et les peranhydrides d'autre part.

A partir des quatre réactions suivantes, on obtient une loi de vitesse qui est du premier ordre par rapport au peroxyde, pourvu que la réaction de deux radicaux différents (Cross-termination) soit considérée comme étape de terminaison (30, 33).



$$d(\text{ROOR})/dt = \left[\frac{3}{4} k_1 \pm \frac{k_1}{2} \left(\frac{1}{4} + 2 \frac{k_2 \cdot k_3}{k_1 \cdot k_4} (\text{alcool}) \right)^{1/2} \right] \cdot (\text{ROOR})$$

$$" = k' \cdot (\text{ROOR})$$

k' est la constante de vitesse de la réaction du pseudo-premier ordre.

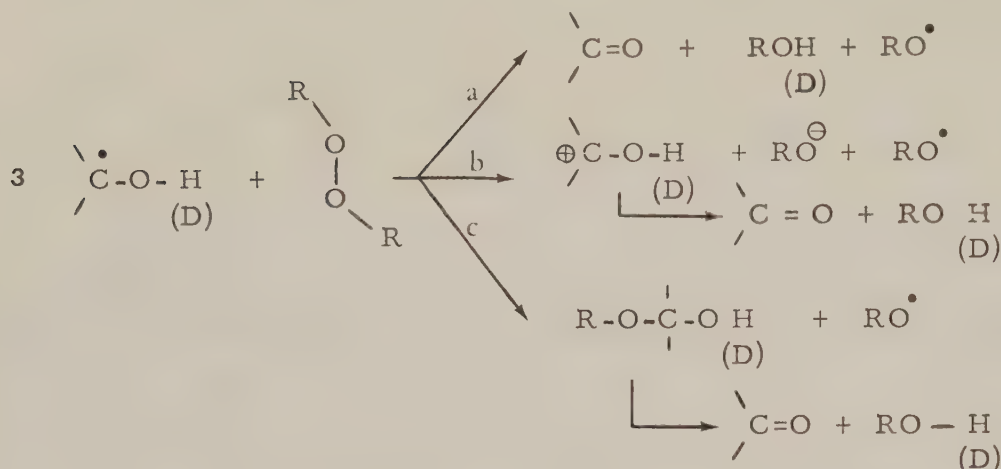
Expérimentalement, les auteurs observent que la décomposition est plus lente dans les alcools (O-D). Le rapport $k'H/k'D$ lors de la décomposition du peroxyde de t-butyle dans le butanol-2 et dans le butanol-2 (O-D) à 125° C est :

$$k' H / k' D = 1.59$$

Cet effet isotopique important s'explique soit par une diminution de k_1 , k_2 , k_3 soit par une augmentation de k_4 lors de la décomposition dans le butanol-2 (O-D). La rupture de la liaison (H-O) et (D-O) est nécessaire pour expliquer cet effet isotopique important, une telle réaction a lieu seulement dans les étapes 3 et 4.

Par ce même effet isotopique, k_3 et k_4 diminuent. Or nous venons de voir que cet effet isotopique ne s'exprime que si k_3 diminue et que k_4 augmente. Le retard apporté est donc dû, très probablement à l'étape 3 ; pour cette étape, il peut exister trois mécanismes :

- a Transfert d'un atome d'hydrogène,
 b Transfert d'un électron,
 c Formation d'un hémiacétal par une réaction de substitution homolytique bimoléculaire, S_H^2 .

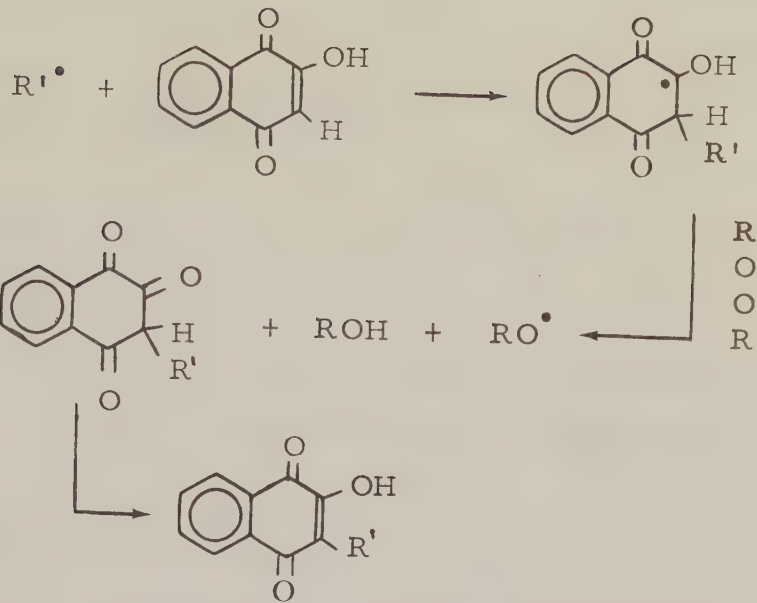
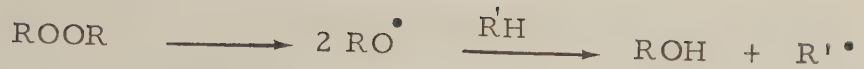


La seule réaction, parmi les trois, qui donne un effet isotopique primaire est 3a, c'est-à-dire transfert d'un atome d'hydrogène. Pour 3b et 3c il faut s'attendre à un effet isotopique secondaire car la rupture de la liaison (O-H) ou (O-D) intervient après l'étape déterminant la vitesse.

Le transfert d'un atome d'hydrogène est seulement valable pour expliquer le mécanisme de la décomposition du peroxyde de t-butyle dans les alcools, car aucun effet isotopique n'a été observé lors de la décomposition du peroxyde d'acétyle ou le peracétate de t-butyle dans le butanol-2 et le butanol-2 (O-D). Dans ces cas, la réaction du radical α -hydroxyalcoyle sur le groupement peroxydique doit se faire par un mécanisme S_H^2 (CASS (20), NCZAKI (17), WALLING (31), HUANG (36) avec formation d'un hémiacétal.

En résumé, le mécanisme de Huyser (transfert d'un atome d'hydrogène) est valable pour l'attaque du radical α -hydroxyalcoyle sur le peroxyde de t-butyle et n'est pas valable pour les peresters et les peranhydrides. Le tableau 5 résume ces résultats.

La décomposition des percomposés, induite par les alcools primaires et secondaires, peut être utilisée au cours d'une réaction d'alkylation. L'hydroxy-2 naphtoquinone-1,4 a été alkylée en position 3 par les peranhydrides (46, 47) et le peroxyde de t-butyle (48) en présence d'un hydrocarbure (toluène).



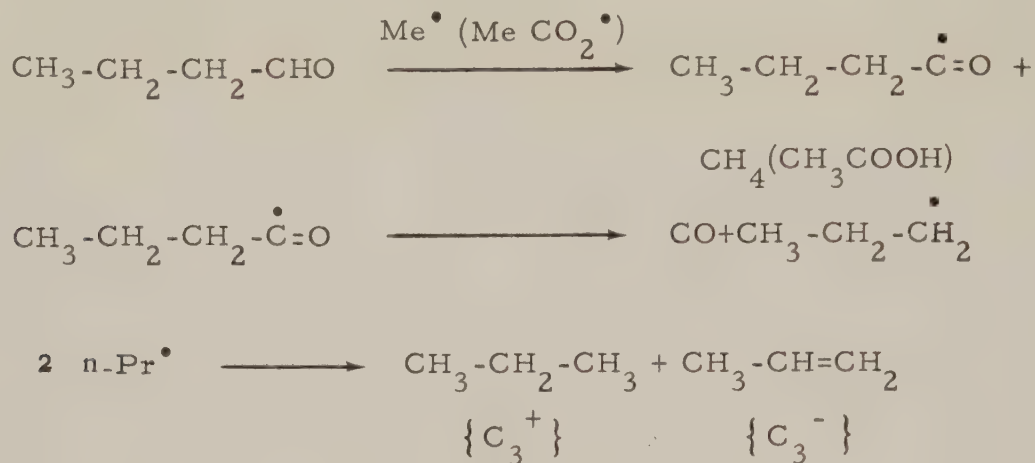
Percomposé	Mécanisme
$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$	Transfert d'un atome d'hydrogène
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}$	S_{H}^2
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{R}$	S_{H}^2
$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{OH}$	-
$\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$	-

Tableau 5.

- Remarque pour le cas des alcools primaires.

Le produit de l'oxydation d'un alcool primaire lors de la décomposition d'un percomposé est un aldéhyde. La faible quantité d'aldéhyde en comparaison avec celle de l'acétone s'explique par le fait que les aldéhydes sont très réactifs vis-à-vis des radicaux, de sorte qu'ils subissent des réactions secondaires.

WALLING et coll. (34) signalent que l'acétaldéhyde est cinq fois plus réactif que l'éthanol en présence des radicaux t-butoxy. KHARASCH et coll. (16) proposent les réactions suivantes, pour rendre compte des produits obtenus lors de la décomposition de l'anhydride peracétique dans le n-butanol.



Expérimentalement, on observe :

$$\sum \{ \text{n.C}_3^+ \} + \sum \{ \text{n.C}_3^- \} = \sum \{ \text{n.CO} \}$$

b) Les alcools tertiaires.

La décomposition des hydroperoxydes dans les alcools tertiaires, n'ayant pas d'hydrogène labile, se fait par un mécanisme différent, KHARASCH et coll. (2) ont étudié la décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle dans une série d'alcools tertiaires à 90° C. Les produits de décomposition conduisent à des quantités variables d'alcool cumylique, peroxyde, acétophénone, méthane, oxygène...

En outre, l'addition du sel de sodium de l'H.P.C. et du chlorure de cumyle montre qu'un mécanisme ionique peut intervenir, (tableau 6).

Pour interpréter ces résultats et expliquer les produits obtenus, l'auteur considère que la décomposition peut intervenir par deux mécanismes différents.

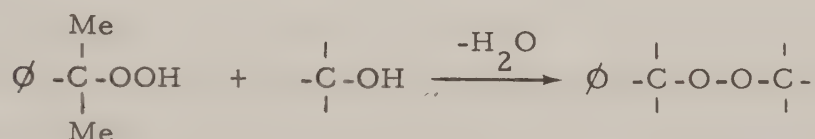
Solvant	T (heure)	% Décomposition
H.P.C.	72	95
H.P.C. + ϕ -C(Me) ₂ -O ₂ Na 1 %	48	14
H.P.C. + chlorure de cumyle 2 % [*]	2, 5	80

* La quantité du peroxyde de cumyle est particulièrement élevée dans ce cas : 0, 54 mole/mole de l'H.P.C.

Tableau 6 : Décomposition de l'hydroperoxyde de cumyle dans l'alcool cumylique à 90° C.

- Formation d'un peroxyde.

La première réaction est la formation d'un peroxyde et l'élimination d'une molécule d'eau à partir de l'alcool tertiaire et de l'hydroperode.



Le peroxyde formé est moins stable que l'hydroperoxyde de cumyle, il se décompose pour donner des radicaux alcoyle.



Les radicaux alcoyle peuvent induire la décomposition de l'hydroperoxyde. Ce mécanisme est proposé pour expliquer la formation du peroxyde de cumyle.

- Décomposition par un mécanisme ionique.

L'hydroperoxyde est considéré comme un acide et l'alcool tertiaire comme une base.



L'acide conjugué et la base conjuguée, par une série de réactions sur l'H.P.C., donnent l'alcool cumylique et l'oxygène.

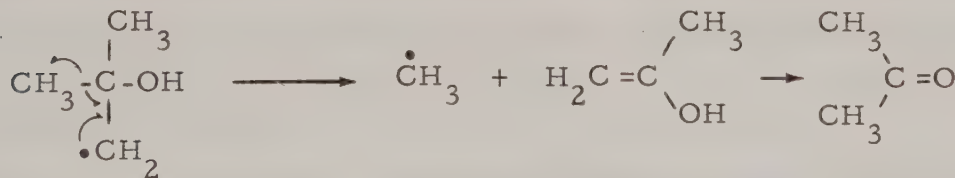
Un autre argument en faveur des mécanismes de Kharasch est apporté par les travaux de MESORBIAN (9). Il constate que la décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle dans le t-butanol est plus rapide que dans l'isopropanol, pourtant susceptible de perdre un atome d'hydrogène en α , (tableau 7).

Tableau 7.

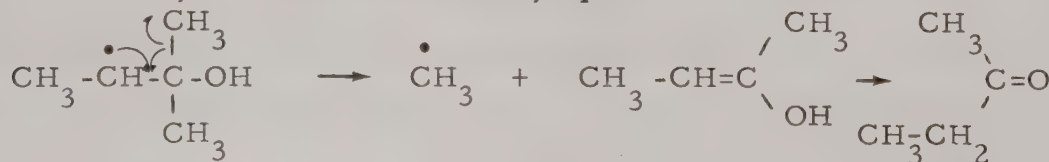
Solvant	t-Bu OOH	T = 73.5°C
	%	Décomposition
i-Pr OH		20.5
t-Bu OH		26.8
n-Bu OH		31.3

Dans un autre article, KHARASCH et coll. (16) signalent que la décomposition du peroxyde d'acétyle dans le t-butanol est lente, et que la réaction en question n'est pas une décomposition en chaîne induite.

L'arrachement d'un atome d'hydrogène en β suivi d'une β -scission est proposé pour expliquer la formation de l'acétone.



WALLING (31) utilise un mécanisme identique pour expliquer la formation de la butanone -2, lors de la décomposition du peracétate de t-butyle dans l'alcool t-amylque.



Solvant	$k \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$
i-propanol	13
butanol-2	12
n-butanol	2.6
t-Am OH	0.28
benzène	0.04

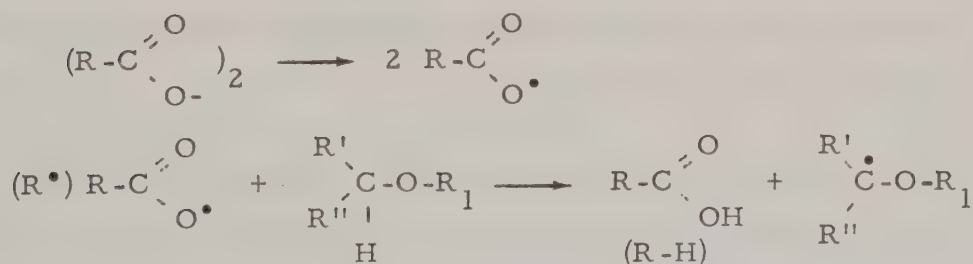
Tableau 8 : Décomposition du
peracétate de t-butyle dans les alcools à 75 ° C (31).

Ces résultats (tableau 8) ne peuvent s'expliquer que si le mécanisme de la décomposition des hydroperoxydes dans les alcools tertiaires est différent de ceux des peresters et des peranhydrides.

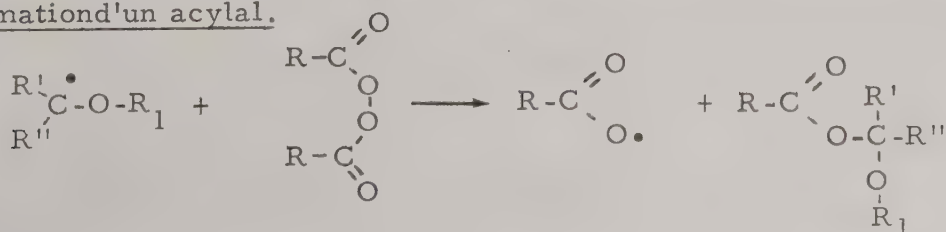
c) Les éthers.

Depuis les travaux de CASS (20), il est admis que la décomposition des peroxydes d'acyle, dans les éthers, se fait en deux étapes :

1°) Abstraction d'un hydrogène en α et formation du radical α -alcoxyalcoyle.



2°) Réaction du radical α -alcoxyalcoyle sur le peroxyde d'acyle et formation d'un acylal.



CASS a pu isoler, en particulier, le benzoate d'ethoxy-éthyl-1 lors de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans l'éther éthylique.

Ce mécanisme est le même que celui que nous avons présenté pour les alcools, néanmoins, des différences apparaissent quand on compare la décomposition d'un percomposé dans les alcools primaires et secondaires, d'une part et les éthers, d'autre part.

- Par rapport aux alcools primaires et secondaires, la décomposition est plus lente dans les éthers aliphatiques (31).

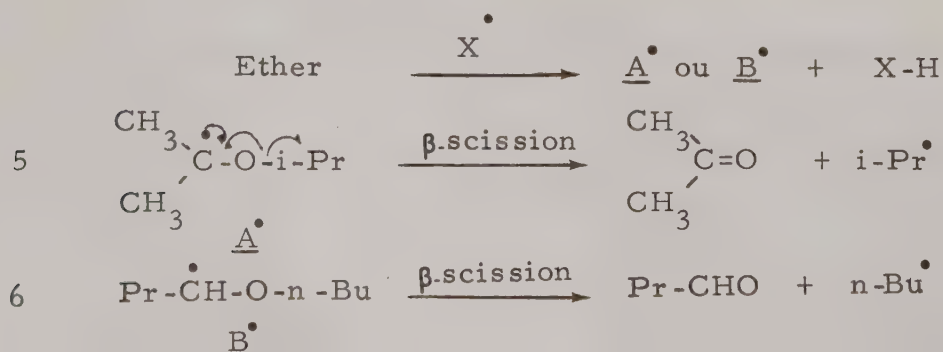
- Dans les éthers cycliques, la décomposition est aussi rapide que dans les alcools (31).

- La décomposition induite du peroxyde de t-butyle, est nulle dans les éthers (35), plus précisément dans les éthers n'ayant pas de groupement électro-attracteur (36, 37).

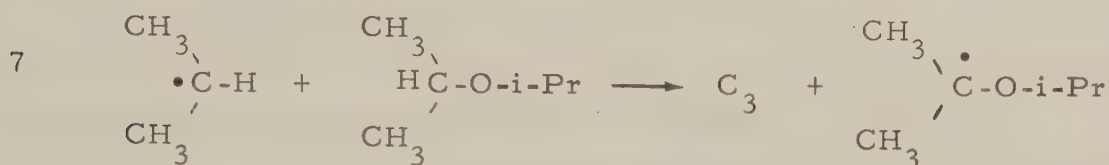
A la lumière et par la synthèse des travaux, il est possible d'expliquer les différences observées.

La vitesse de décomposition d'un perester va en croissant en allant de l'éther di-isopropylique, di-n-butylique au tétrahydropyranne (31). Cette différence est due à la réaction de β -scission du radical α -alcoxyalcoyle car le radical alcoyle formé a peu tendance à propager la chaîne. La réaction de β -scission des radicaux est accélérée par l'élévation de la température, mais depuis les travaux de WALLING (34) sur la chloration des éthers par l'hypochlorite de t-butyle on sait que la réaction de β -scission a lieu même à 0°C, pourvu que le radical formé soit stable.

C'est ainsi que la réaction de β -scission du radical isopropyloxy-isopropyle est favorisée par rapport au radical dérivé de l'éther di-n-butylique.



La formation de quantités importantes d'acétone (4 moles d'acétone/mole de perester décomposé) prouve qu'une autre réaction en chaîne impliquant l'éther isopropylique a lieu, parallèle à la décomposition induite du perester - les réaction 5 et 7.



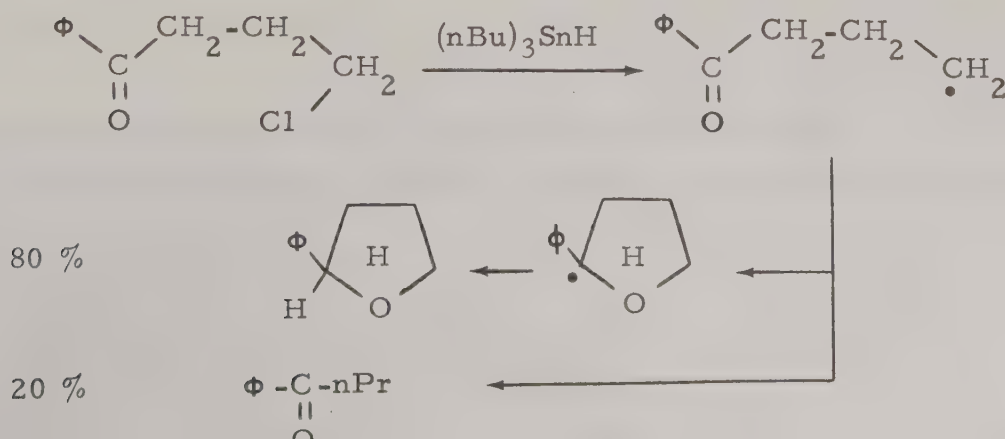
BARTLETT et coll. (38) ont signalé la formation de l'isopropenyle-isopropyle éther par transfert d'un atome d'hydrogène lors de la décomposition du peroxalate de t-butyle dans l'éther di-isopropylique.

CAS DES ETHERS CYCLIQUES.

WALLING et coll. (31) ont étudié la décomposition du peracétate de t-butyle dans le T.H.P., les produits obtenus sont : l'acide acétique et le t-butoxy-2 tétrahydropyranne. Pour eux, la décomposition rapide des peresters dans les éthers cycliques est due à la réaction de β -scission du radical dérivé de l'éther. En effet, dans le cas des éthers cycliques, la réaction de β -scission est équilibrée, en outre, les fragments ne peuvent pas se séparer.



L'exemple cité par Walling pour soutenir cette hypothèse est la conversion de ω -chlorobutyrophénone par $(n\text{-Bu})_3\text{SnH}$, en phényl-2 tétrahydrofuranne (39).

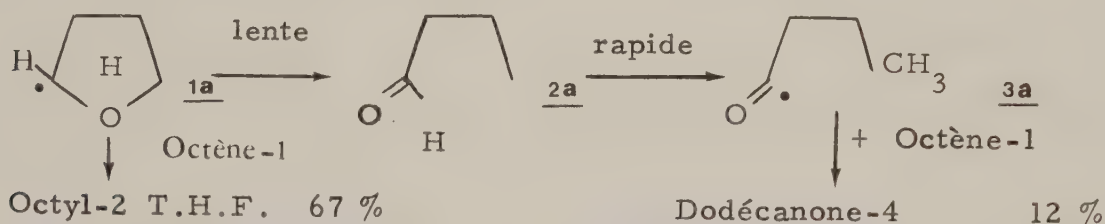


L'équilibre entre la forme fermée et la forme ouverte est déplacé vers la gauche comme en témoigne les pourcentages des produits obtenus.



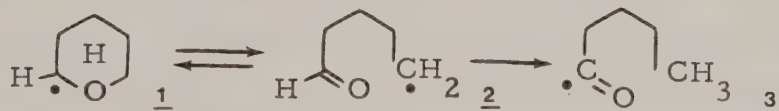
Si l'on remplace le groupement phényle par un atome d'hydrogène, la forme ouverte peut évoluer.

C'est ainsi que, lors de la réaction du T.H.F. avec l'octène ne-1 en présence du peroxyde de t-butyle, il se forme du dodécanone-4 et l'octyl-2 tétrahydrofurane (40).



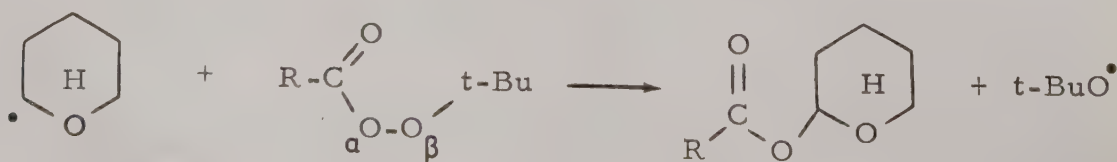
Le radical 3a se forme à partir du radical 2a. Etant donné que 2a ne s'additionne pas sur l'octène-1 pour donner un aldéhyde on en déduit que le radical 2a se transforme rapidement en 3a.

De même, dans le cas du T.H.P. le radical 2 doit donner rapidement le radical 3, lequel aurait pu réagir sur le perester : les produits susceptibles d'être ainsi obtenus n'ont pas été signalés par les auteurs.

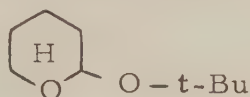


Nous concluons que la décomposition est rapide dans les éthers cycliques, non pas à cause de la réversibilité de la réaction de β -scission dont l'équilibre est de toute façon fortement déplacé vers la gauche dans le cas du T.H.P., mais parce que le radical 1 est moins nucléophile que celui dérivé d'un éther aliphatique (36, 37).

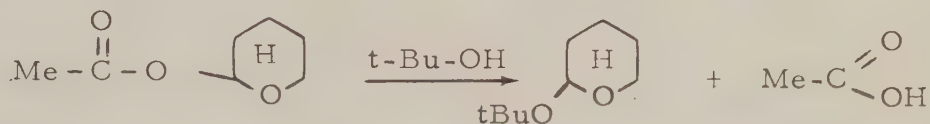
En outre, selon Walling, le radical 1 attaque "O_a" car les facteurs stérique et polaire sont en faveur de cette position.



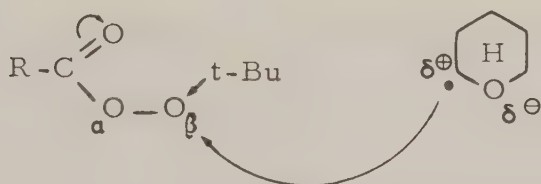
Le produit formé devrait être l'acétate de 2-T.H.P. or, le produit isolé est le t-butoxy-2 T.H.P. et l'acide acétique.



Walling signale que ce résultat n'est pas surprenant car SOSNOVSKY (41) a démontré que les éthers acyloxy de cette structure se transforment en t-butyle-2 éther, en présence de t-butanol.



Mais une telle réaction a lieu dans l'alcool t-butylique or, dans le cas traité par Walling le t-butanol est un produit de la réaction et sa concentration est faible.

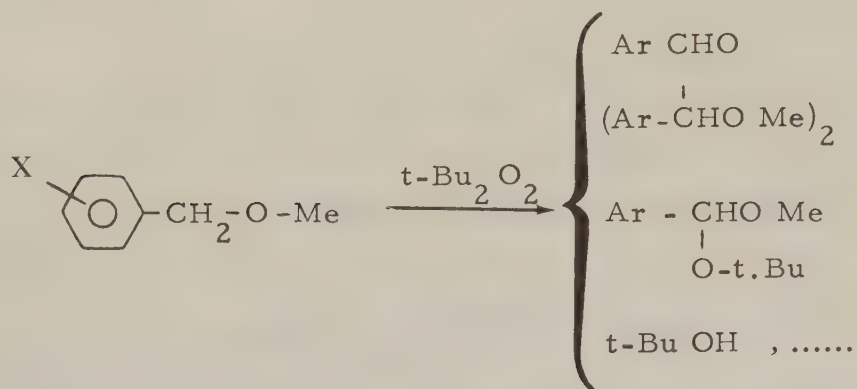


"O_β" est plus nucléophile que "O_α". Les travaux de R.L. HUANG ont démontré le caractère électrophile des radicaux dérivés des éthers substitués.

Il est connu que la décomposition des peroxydes dans les éthers, à la différence de celles de peresters, peranhydrides n'est pas induite (35). Seuls les radicaux α-hydroxyalcoyle dérivé d'un alcool sont capables de décomposer le peroxyde de t-butyle par un transfert d'hydrogène. De tels radicaux ne peuvent pas prendre naissance dans les éthers ; c'est ainsi que HUYSER (30) et WALLING (31) signalent que la décomposition du peroxyde de t-butyle n'est pas accélérée par les éthers. Or, depuis les travaux de HUANG (5, 36, 37, 42, 43), il est établi que le peroxyde de t-butyle subit une décomposition induite radicalaire dans les benzyl-méthyl-éthers, pourvu que le groupement substitué augmente l'électrophilicité du radical qui attaque le groupement peroxydique (O-O).

Les auteurs ont constaté que la décomposition du peroxyde

de t-butyle dans les benzyl - méthyl-éthers, produit des traces de benzaldéhyde, le dimère $(\text{Ar}-\underset{|}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_3)_2$ et l'acétal mixte.



Le pourcentage de décomposition du peroxyde de t-butyle croît avec le pouvoir électroattracteur du substituant (tableau 9) (36). La loi de vitesse est de premier ordre par rapport au peroxyde (37).

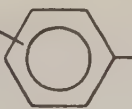
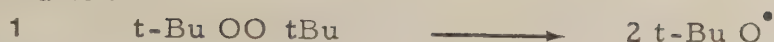
X	 $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	% acétal obtenu $\text{Ar}-\underset{\text{Ot-Bu}}{\underset{ }{\text{C}}}-\underset{\text{O-CH}_3}{\underset{ }{\text{H}}}$
p-Me O		0
p-phényle		0
H		2.8
p-t-Bu		8.5
m-Cl		17
p-Cl		36
m-p-dichloro		39
p-nitro		49

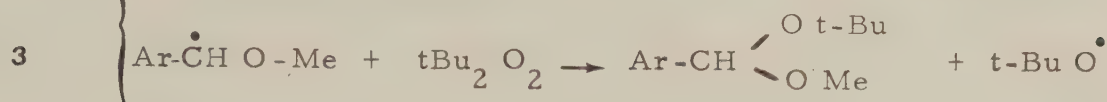
Tableau 9.

La formation de l'acétal peut être expliquée soit par l'étape de terminaison 4, soit par une réaction de substitution bimoléculaire 3.

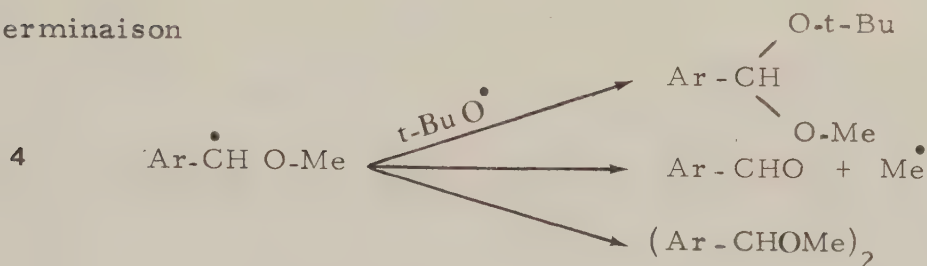
Initiation



Propagation



Terminaison



Les faits suivants démontrent que l'acétal mixte provient, en grande partie, de l'étape 3.

- La loi de vitesse est de premier ordre par rapport au peroxyde, une telle loi peut s'obtenir à partir des équations 1, 2, 3, 4 (30, 33, 37). C'est-à-dire en considérant l'étape 4 (CROSS terminaison) comme étant la seule étape de terminaison.

$$V_{I1} = V_{T4}$$

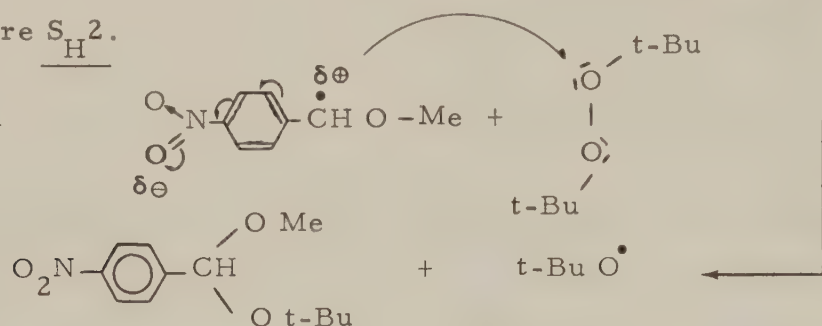
La vitesse d'initiation est faible à 110° C., par conséquent, V_{T4} aussi ; les quantités importantes de l'acétal ne peuvent provenir de l'étape de terminaison qu'en faible quantité.

- Le rapport de t-Bu OH / acétone est grand, ce qui prouve que l'arrachement est facile et que les radicaux t-butoxy ne peuvent pas atteindre une concentration suffisante pour se coupler avec les radicaux α -alcoyalcoyle.

Effet des substituants.

Une fois l'origine des acétals mixtes établie (étape 3), l'accroissement des quantités de l'acétal s'explique suivant le groupement substitué. Des groupements électroattracteurs tels que Cl-, NO₂-, aug-

mentent le caractère électrophile du radical dérivé de l'éther, et par conséquent, favorisent une réaction de substitution homolytique bimoléculaire S_H^2 .



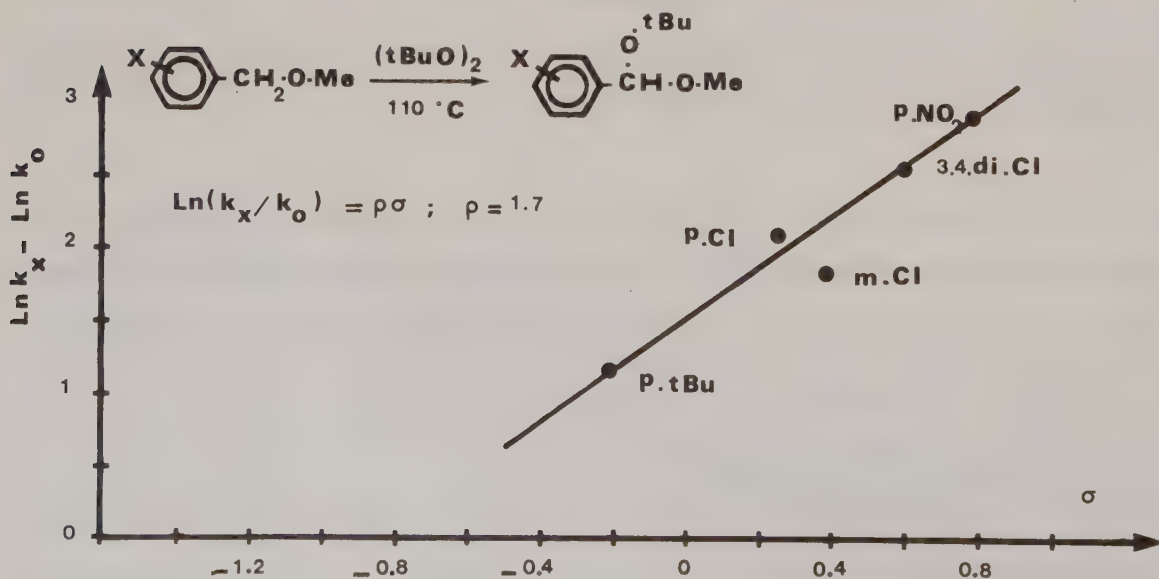
Par contre, des groupements électroattracteurs rendent le radical nucléophile et défavorisent une telle substitution.



La figure 1 représente $\ln(k_x/k_o)$ en fonction des valeurs de σ (52), que nous avons tracé à partir des résultats de R.L. HUANG (36). La vitesse de la réaction obéit à la relation $\rho\sigma$ de Hammett comme lors de la décomposition du peroxyde de t-butyle dans les dibenzyl éthers substitués (5).

L'absence de décomposition induite du peroxyde de t-butyle dans les éthers, signalée par WALLING (31, 35) et HUYSER (30) n'est pas due seulement à l'encombrement stérique mais aussi au fait que le radical dérivé de l'éther n'était pas suffisamment électrophile.

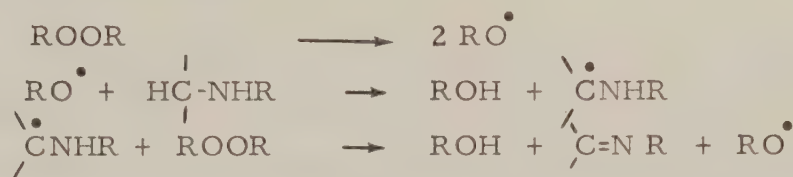
Figure 1.



Décomposition du peroxyde de t-butyle dans les benzyl méthyl éthers substitués.

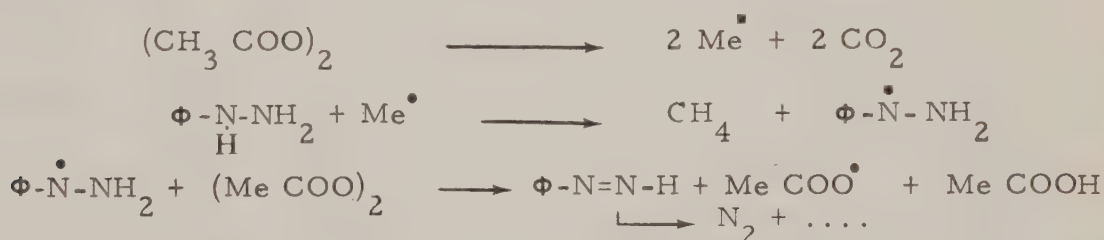
d) Autres composés (les amines, la phénylhydrazine, le triéthyl étain, le radical triphényl méthyl).

Les amines primaires et secondaires de formule générale $\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{NHR}$ induisent la décomposition du peroxyde de t-butyle. Le produit d'oxydation est un imine, le mécanisme suivant a été proposé par E.S. HUYSER et coll. (53).



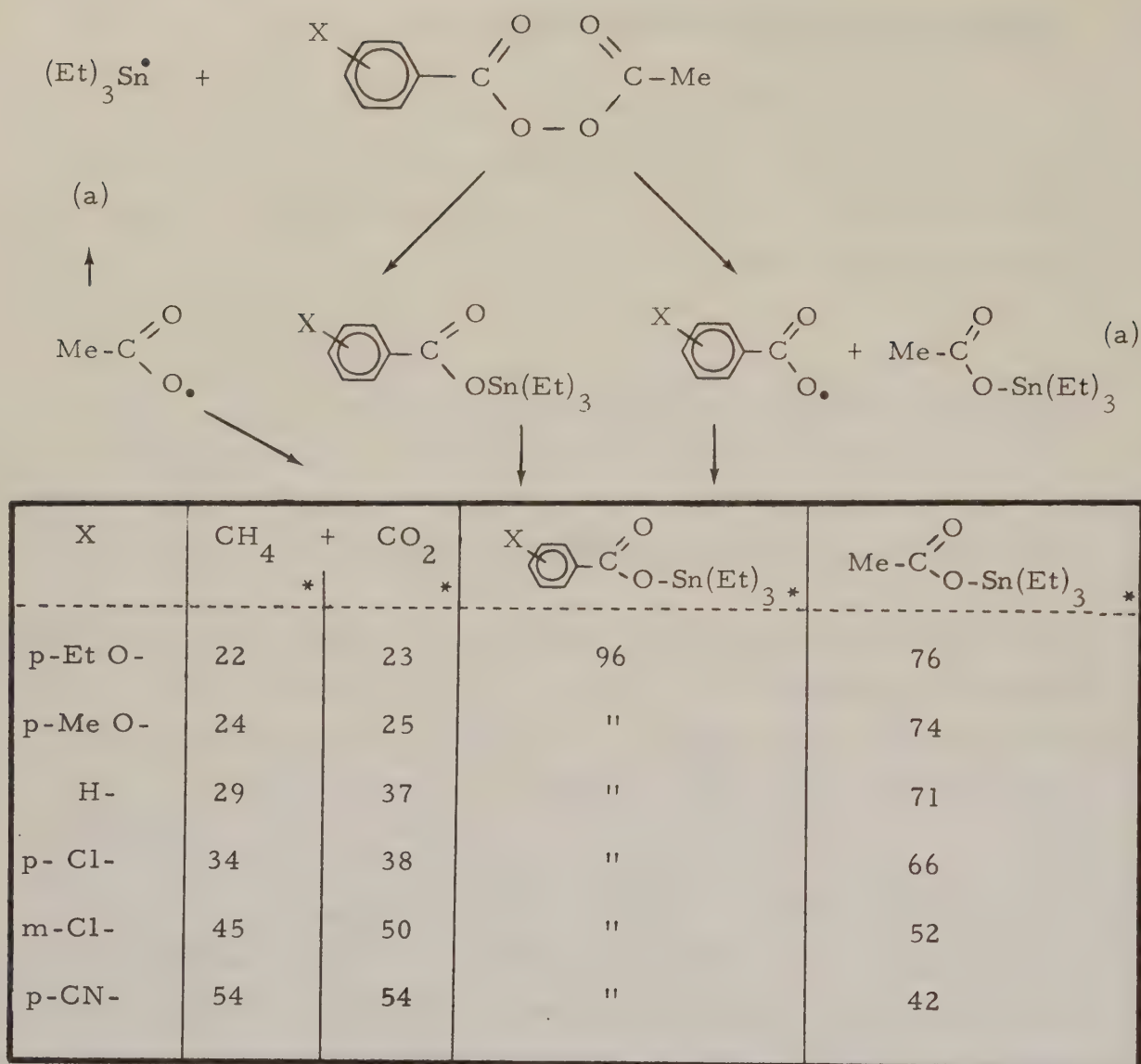
Comme dans le cas des alcools tertiaires, la décomposition n'est pas induite par les amines tertiaires.

- La décomposition du peroxyde d'acétyl est induite par la phénylhydrazine (49) .



NEUMANN et coll. (50) ont étudié la décomposition d'une série de peranhydrides mixtes d'acétylène et de benzoyl substitués, par le radical $\dot{\text{Sn}}(\text{Et})_3$. Ce radical organométallique est nucléophile comme la plupart des radicaux carbonés. Donc il attaquera de préférence l'oxygène peroxydique où la densité électronique est la plus faible. Ainsi, on constate expérimentalement que la vitesse de décomposition croît au fur et à mesure que le pouvoir électroattracteur du substituant augmente. Les produits de la décomposition permettent également de déterminer sur quel oxygène peroxydique l'attaque a lieu (tableau 10).

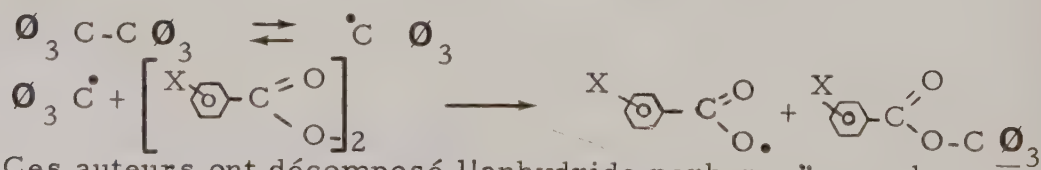
D'après les résultats du tableau 10, les groupements électroattracteurs favorisent l'attaque sur l'oxygène O_a . Nous avons porté $\ln \frac{(CH_4)_x}{(CH_4)_o}$ qui représente le rapport de constante de vitesse de la réaction de substitution sur l'oxygène a en fonction de σ de Hammett, $\rho = 1,6$ ce qui montre que les groupements électroattracteurs favorisent la décomposition.



* mole/mole de peranhydride décomposé.

Tableau 10.

- Le radical triphényl méthyle induit également la décomposition de l'anhydride perbenzoïque (51).

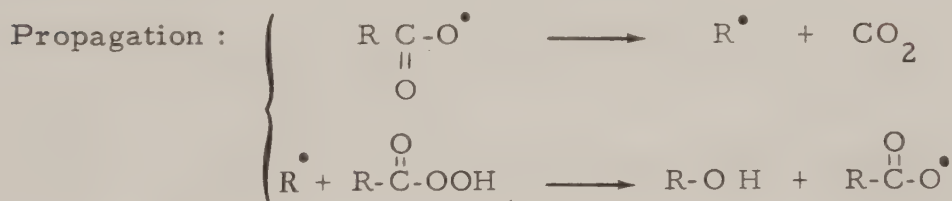
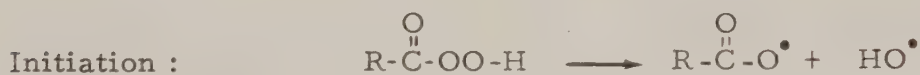


Ces auteurs ont décomposé l'anhydride perbenzoïque substitué symétriquement à 25° C dans le benzène en présence des radicaux triphényl méthyle. Ils constatent que la vitesse de décomposition de l'anhydride perbenzoïque croît quand le pouvoir électroattracteur du substituant augmente. La constante de vitesse est en corrélation avec les valeurs σ de Hammett et $\rho = 1.45$.

e) Les peracides.

La décomposition des peracides peut être induite par l'ensemble des solvants que nous venons de citer, mais également par les solvants de forme S-H qui sont transformés en forme hydroxylée S-OH. Par exemple, par la décomposition de l'acide perlaurique (57) et l'acide peracétique (58) dans le cyclohexane, on obtient du cyclohexanol.

Le radical alcoyle dérivé du peracide peut induire la décomposition du peracide. D. LEFORT et coll. (56) signalent que lors de la décomposition de l'acide perlaurique, perpalmétique, perstéarique dans l'éther du pétrole, on obtient des quantités importantes (80 %) de l'alcool correspondant ayant un atome de carbone en moins. Ils proposent le mécanisme suivant :



DEUXIEME PARTIE :

REACTIVITE DU RADICAL ALCOXYLE

- O -

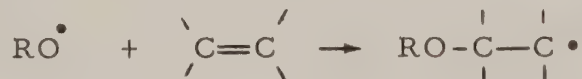
Le but de ce paragraphe est de rappeler l'effet du solvant sur les réactions de décomposition et d'arrachement du radical alcoyle et de signaler les méthodes de calcul de réactivité relative. Un travail bibliographique important a été effectué sur cette partie par B. TAILLIEZ (59).

A - REACTIONS SUSCEPTIBLES DE SE PRODUIRE.

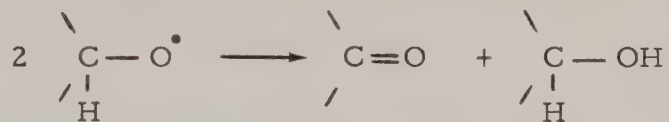
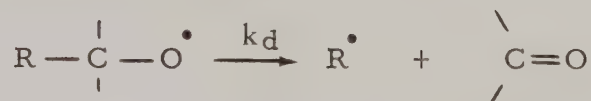
Le radical alcoyle peut subir les réactions suivantes :

1) Réaction d'addition.

Le radical alcoyle s'additionne aux systèmes insaturés :

2) Réaction de dismutation.

Dans le cas des radicaux alcoyle primaires et secondaires il y a formation d'un alcool et d'un dérivé carbonylé :

3) Réaction de β -scission.

Cette réaction est favorisée par l'augmentation de la température, le groupement radicalaire libéré est celui qui est le plus stable. La nature du solvant intervient également par l'effet de la solvation.

4) Réaction d'abstraction.

- Soit intramoléculaire, c'est la réaction de Barton (59, 60),
- Soit intermoléculaire, cette abstraction d'hydrogène dépend fortement de la nature du substrat donneur d'hydrogène S-H



WALLING et coll. (34) ont mesuré la réactivité relative du radical $t\text{-BuO}^\bullet$ à 0° C vis-à-vis de la liaison C-H des différents composés. Le tableau 11 résume ces résultats.

R-	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$
Alcoyle	1.00	12.8	68	103
Phényle	6.4	45	77	82
RO-	21	78	91	6.4
$\text{R}\overset{ }{\text{C}}\text{O}$	0.55	3.8	-	-
$\left. \begin{array}{l} \text{RO}\overset{ }{\text{C}}\text{O} \\ \text{HO}\overset{ }{\text{C}}\text{O} \\ \text{NC-} \end{array} \right\}$	0.19	0.67	-	-

Tableau 11.

La réactivité des radicaux t-butoxy a été également calculée par la méthode indirecte dans une série de solvants (64).

La constante de vitesse relative de la réaction d'abstraction est calculée par rapport au t-butyl -benzène : benzène-0.03, t-butyl-benzène-1.0, n-hexadécane-7.0, cyclohexane-20., éthyl-benzène-32, cumène-51.

La réactivité du radical cumyloxy formé par la décomposition du peroxyde de cumyle a été étudiée dans une série de solvants donneurs d'hydrogène. La méthode de calcul consiste à mesurer le rapport $\Phi(\text{Me})_2 \text{ COH} / \Phi\text{-CO}(\text{Me}) = \frac{k_a}{k_d} (\text{RH})$.

La valeur de k_a croît dans l'ordre suivant, si on considère que k_d ne varie pas (78).



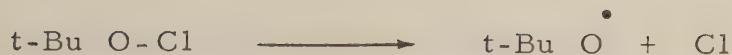
Une des caractéristiques du radical t-butoxy dans les réactions d'arrachement est sa grande sélectivité. Ainsi le cyclohexane est plus réactif que le toluène vis-à-vis du radical t-butoxy. Ce qui montre que la stabilisation du radical benzylique par résonance est sans effet significatif sur l'énergie d'activation nécessaire pour la réaction d'arrachement. En outre, le radical t-butoxy est très électrophile. WALLING et coll. (61) montrent que la réactivité du radical t-butoxy, avec le toluène, croît en même temps que le pouvoir électrodonneur du substituant sur le toluène.

Radicaux alcoyle.

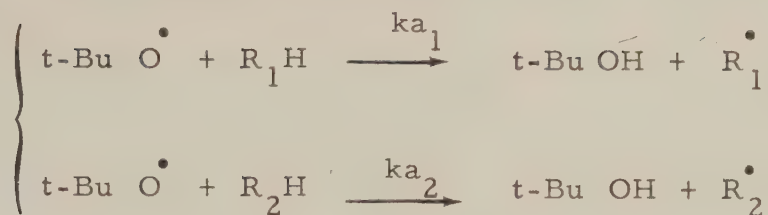
La réactivité comparée des radicaux méthyle (formés par la décomposition de l'anhydride peracétique) vis-à-vis des liaisons C-H des différents hydrocarbures a été étudiée par O. DOBIS (79, 80). La méthode utilisée consiste à ajouter à l'hydrocarbure étudié une quantité définie des réactifs standards partiellement marqués par le Tritium (cyclohexane et n-heptane marqués sur la position 4). La mesure de la radioactivité spécifique de CH_4 , CH_3T nous renseigne sur la réactivité relative de l'hydrocarbure étudié. La réactivité des hydrocarbures aromatiques vis-à-vis des radicaux méthyle a été calculée par M. SZWARC (81).

B - METHODE DE CALCUL DE LA CONSTANTE DE VITESSE RELATIVE DE LA REACTION D'ABSTRACTION.

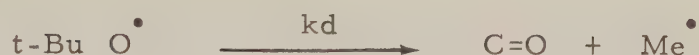
Soit la réaction de décomposition de l'hypochlorite de t-butyle dans deux solvants différents R_1H et R_2H (62, 63).



Arrachement



Décomposition

1) Méthode directe.

Le rapport des constantes de vitesse k_{a_1} / k_{a_2} peut être déterminé directement soit par la mesure de la quantité des produits chlorés $\text{R}_1\text{-Cl}$ et $\text{R}_2\text{-Cl}$ formés, soit par la quantité des produits R_1H et R_2H disparus.

Pour les étapes d'arrachement, en adoptant l'hypothèse des états quasi-stationnaires, la vitesse est donnée par :

$$d(\text{R}_1^\bullet) / dt = k_{a_1} (\text{R}_1\text{H}) (t\text{-Bu } \text{O}^\bullet) - d(\text{R}_1\text{-Cl}) / dt = 0$$

$$d(\text{R}_2^\bullet) / dt = k_{a_2} (\text{R}_2\text{H}) (t\text{-Bu } \text{O}^\bullet) - d(\text{R}_2\text{-Cl}) / dt = 0$$

$$d(\text{R}_1\text{-Cl}) / d(\text{R}_2\text{-Cl}) = \frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} \cdot \frac{\text{R}_1\text{H}}{\text{R}_2\text{H}} \quad (\text{I})$$

soit : Co la concentration de RH au temps to
 C " " t
 X " de R-Cl " t

On a : C = Co - X

l'expression (I) devient :

$$\frac{d(X_1)}{d(X_2)} = \frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} \cdot \frac{C_1}{C_2} = \frac{k_{a_1}}{k_{a_2}} \cdot \frac{\text{Co}_1 - X_1}{\text{Co}_2 - X_2} \quad (\text{II})$$

L'expression (II) peut être intégrée entre les concentrations initiale et finale des halogénures d'alkyle.

$$\int_{(X_1)_o}^{(X_1)_f} \frac{dX_1}{Co_1 - X_1} = \int_{(X_2)_o}^{(X_2)_f} \frac{dX_2}{Co_2 - X_2} \cdot \frac{ka_1}{ka_2}$$

$$\ln \left(\frac{Co_1}{Co_1 - X_1} \right) = \ln \left(\frac{Co_2}{Co_2 - X_2} \right) \cdot \frac{ka_1}{ka_2} \quad (III)$$

$$\text{Or, } Co_1 - X_1 = (R_1H)_o - (R_1Cl) = (R_1H)_t$$

Si $(R_1H)_o = (R_2H)_o = (RH)_o$, l'expression (III) devient :

$$\ln \left(\frac{(R_2H)_t}{(R_1H)_t} \right) = \frac{ka_1}{ka_2}$$

$$\text{ou, } \ln \left(\frac{(RH)_o - (R_2Cl)_t}{(RH)_o - (R_1Cl)_t} \right) = \frac{ka_1}{ka_2}$$

Si les solvants sont en excès par rapport à l'initiateur (hypochlorite), et c'est souvent le cas, on aura $(RH)_o \gg (R-Cl)$ et en divisant haut et bas par $(RH)_o$ l'expression précédente se simplifie.

$$\ln \left(\frac{1 - \epsilon_2}{1 - \epsilon_1} \right) = \frac{ka_1}{ka_2} \quad \text{avec} \quad \epsilon_1 = R_1Cl / (RH)_o \text{ etc.}$$

$$\text{Or, } \epsilon \ll 1 \Rightarrow \ln(1 - \epsilon) \simeq -\epsilon$$

$$\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \simeq \frac{ka_1}{ka_2} \simeq \frac{X_2}{X_1}$$

$$\boxed{\frac{R_2Cl}{R_1Cl} \simeq \frac{ka_1}{ka_2}}$$

2) Méthode indirecte.

La méthode indirecte (64, 65, 66, 78, 81) est basée sur la mesure de ka_1/k_d et ka_2/k_d séparément. On effectue une série d'expériences dans le substrat donneur d'hydrogène R_1H puis dans R_2H , en faisant le rapport de ces deux expressions, on obtient le rapport ka_1/ka_2 indirectement.

Dans le cas du radical t-butoxy, le rapport $(t\text{-Bu-OH})/(\text{acétone})$ est proportionnel au rapport ka/k_d , l'acétone étant le produit de la décomposition du radical t-butoxy, et le t-butanol provient de la réaction d'arrachement.

$$d(\text{acétone})/dt = k_d (t\text{-Bu O}^\bullet)$$

$$d(t\text{-Bu OH})/dt = ka_1 (t\text{-BuO}^\bullet) (R_1 H)$$

$$\int_0^f d(\text{acétone}) / \int_0^f d(t\text{-Bu OH}) = k_d / ka_1 (R_1 H)$$

$$\frac{\Delta(t\text{-Bu OH})}{\Delta(\text{acétone})} = \frac{ka_1}{k_d} (R_1 H)$$

La pente de la droite $(t\text{-Bu-OH})/(\text{acétone})$ en fonction de la concentration de substrat donneur d'hydrogène (R_1H) représente la valeur de ka_1/k_d , à la température de l'expérience.

C - EFFET DU SOLVANT SUR LA REACTION D'ARRACHEMENT D'HYDROGENE.

Cas du radical chlore.

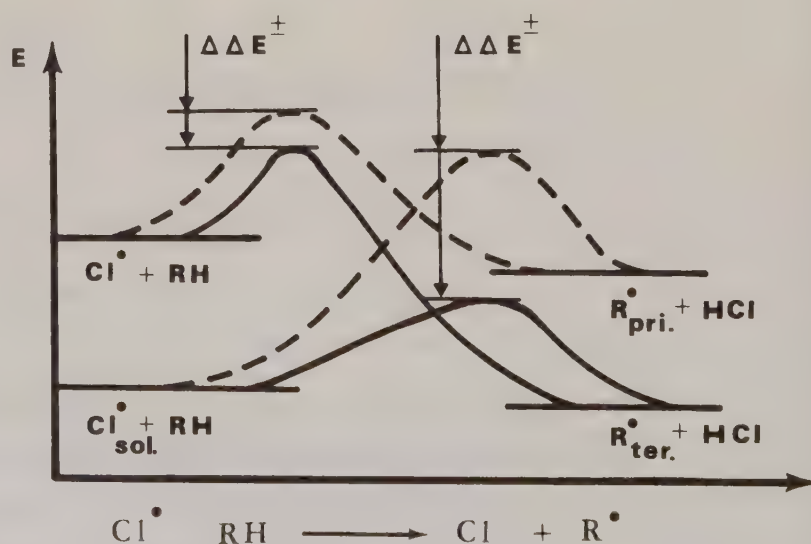
Le radical chlore est un des radicaux pour lequel le rôle du solvant a été bien étudié; lors de la réaction d'arrachement d'hydrogène. Expérimentalement, il a été constaté par RUSSEL (67, 68, 69), que le rapport de la constante de vitesse de la réaction d'abstraction d'un hydrogène tertiaire par rapport à un hydrogène primaire ($K_{\text{ter.}}/K_{\text{prim.}}$) lors de la chloration du diméthyl-2,3 butane varie avec la nature du solvant. Dans le cas des solvants aromatiques substitués, RUSSEL considère qu'il existe un complexe entre le radical chlore et le noyau aromatique. La solvation du radical chlore croît avec le pouvoir électrodonneur du substituant, et de même, la réaction d'arrachement devient plus sélective (tableau 12).

Solvant 4 moles/l.	$K_{\text{ter.}} / K_{\text{prim.}}$	
	25°C	55°C
NO_2 	-	4.9
Cl- 	17	10.2
F- 	-	10.3
Me O- 	-	18.4
H- 	20	-

Tableau 12 : Chloration du diméthyl-2,3 butane (67,68).

La figure 2 schématise l'augmentation de la sélectivité dans le cas du radical chlore solvaté. Par suite de la solvation du radical chlore la différence entre l'énergie d'activation de la réaction d'abstraction d'un hydrogène primaire et d'un hydrogène tertiaire augmente.

Figure 2. Effet de solvation du radical chlore, sur la différence de l'énergie d'activation de la réaction d'abstraction d'un hydrogène primaire et tertiaire (77).



La chloration des alkyle aromatiques a la particularité suivante : ces derniers peuvent agir en tant que agents complexants du radical chlore, ainsi lors de la chloration de l'éthyl-benzène, en absence de solvant, on obtient un mélange de α -chloroéthylbenzène et β -chloroéthylbenzène. A 40° C, le rapport $K_\alpha / K_\beta = 14.5$, cette

valeur baisse régulièrement à 2.70 avec la dilution de l'éthylbenzène par le nitrobenzène qui, avec son groupement électroattracteur, défavorise la formation du complexe π (76).

Cas du radical alcoyle.

- Sélectivité de la réaction d'abstraction :

Dans le cas du radical alcoyle, les résultats obtenus avec le radical t-Bu O $\cdot$ qui est le mieux étudié de tous, montrent que la réaction d'arrachement du radical t-Bu O $\cdot$ sur les alcanes est influencée par le solvant, la sélectivité est améliorée dans les solvants polaires.

Solvant	K _{ter.} / K _{prim.} *		(E _{prim.} - E _{ter.}) kcal/mole
	40°C	0°C	
-	44	68	1.85
Benzène	55	89	1.99
Cl-	54	94	2.58
Br-	64	104	2.13
Acétone	51	128	3.77
CH ₃ - CN	33	-	4.57

* Corrigé statistiquement, K_{ter.} : Constante de vitesse de la réaction d'abstraction d'un hydrogène tertiaire.

Tableau 13 :

Réaction du diméthyl-2,3 butane avec l'hypochlorite de t-butyle (62).

La sélectivité est exprimée ici par la réactivité relative des radicaux t-Bu O $\cdot$ vis-à-vis des hydrogènes tertiaires et primaires, elle est affectée par l'élévation de la température. En outre, la différence entre les deux énergies d'activation est importante suivant la nature des solvants (tableau 13). Cette différence peut s'exprimer par la formation d'un complexe qui solvate le radical t-Bu O $\cdot$ dans son état initial qui doit être suivi d'une désolvatation dans l'état de transition de la réaction d'arrachement d'hydrogène (116). Cette désolvatation est nécessaire car la molécule du solvant est très probablement dans le site réactionnel du radical.

Le radical $t\text{-Bu O}^\bullet$ diffère, de ce fait, du radical chlore qui peut être solvatoé dans l'état initial et l'état de transition. Le niveau de la désolvatation dépend de la nature de l'état de transition de la réaction d'abstraction d'hydrogène. Une désolvatation plus importante est nécessaire pour arracher un hydrogène primaire qui est moins réactif (77) (figure 3).

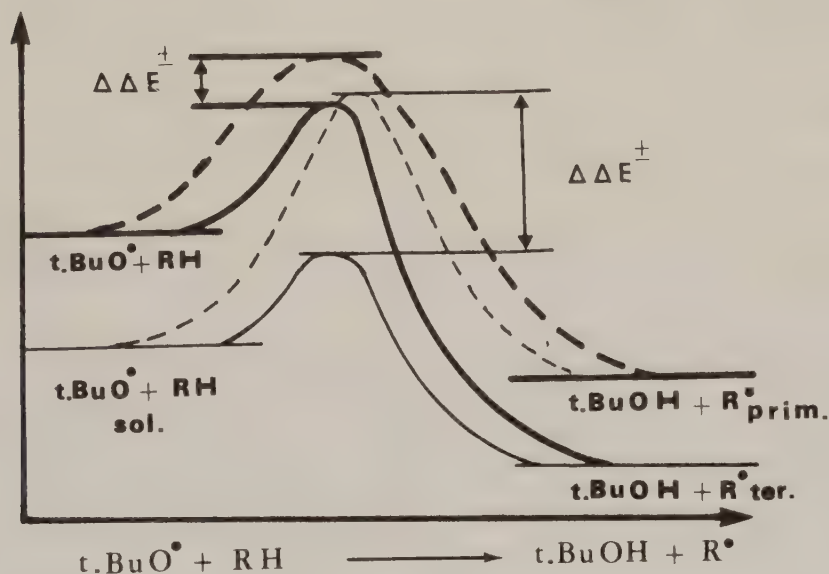
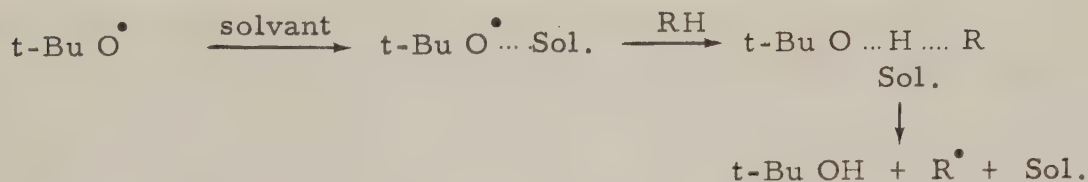


Figure 3 :

Effet de solvation du radical $t\text{-Bu O}^\bullet$, sur la différence entre l'énergie d'activation de l'abstraction d'un hydrogène primaire et tertiaire.

D - ROLE DU SOLVANT SUR LA COMPETITION ENTRE LA REACTION D'ABSTRACTION ET LA REACTION DE β -SCISSON.

On sait que le radical $t\text{-Bu O}^\bullet$ peut arracher un hydrogène labile et subir, en même temps, une autre réaction importante qui est la β -scission.

La réaction de β -scission est favorisée par une augmentation de la température. A une même température, avec une même concentration de substrat capable de subir la réaction d'abstraction, il est possible de mesurer l'effet de solvant sur le rapport k_a/k_d , ainsi que la différence entre l'énergie d'activation de la réaction de β -scission et l'abstraction. Dans le tableau 14, nous avons présenté les résultats de WALLING et coll. (62) concernant la valeur du rapport k_a/k_d , à deux températures différentes, ainsi que la différence $E_D - E_A$ lors de la décomposition de l'hypochlorite de t-butyle dans un mélange de cyclohexane-solvant dans le rapport molaire 1 à 5.

Solvant	D	μ	Z	$K \cdot 10^3$ *	k_a/k_d		$E_D - E_A$ kcal/mole
					25°C	0°C	
Sans	-	-	-	-	-	-	10,50
$\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$	-	-	-	-	99	487	9,65
CH_3CN	37,5	4,05	71,3	9,25	19,8	81,9	9,54
C_2Cl_4	2,30	0	-	2,30	87,8	239	8,72
C_6H_6	2,28	0	-	3,64	48,6	207	8,60
m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	5,04	1,48	-	3,25	45,7	178	8,40
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	25,20	3,37	65	4,02	33,4	109	8,28
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	5,40	1,73	59,2	3,56	45,2	164	8,17
o- $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	9,93	2,26	60	3,82	35,2	120	8,14
$\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$	5,42	1,47	60,2	3,98	43,4	127	7,85
trans $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	2,14	0	-	2,8	33	98,9	7,69
C_2HCl_3	3,42	0,5	-	4,60	24,6	75,7	7,34
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	5,62	1,56	58	3,72	28,6	91,7	7,21
cis $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$	9,20	1,99	64	5,62	16,9	52,2	7,04
CH_3COOH	6,15	0,83	70,2	6,7	4,87	12,6	5,45

* Nous avons calculé l'indice de Kirkwood-Onsager des solvants par la relation suivante : $K = \frac{D-1}{2D+1} \frac{\rho}{M}$ D : la constante diélectrique, M : le poids moléculaire, ρ : la densité.

Tableau 14 :

Effet du solvant lors de la décomposition de l'hypochlorite de t-butyle dans un mélange de cyclohexane-solvant, dans le rapport molaire 5/1 (62).

D'après les résultats ci-dessus, on constate que :

- Le rapport de la constante de vitesse de la réaction d'abstraction sur celle de la réaction de β -scission du radical $t\text{-Bu O}^\bullet$ (k_a/k_d) dépend de la nature des solvants.

- La différence entre l'énergie d'activation de la réaction d'abstraction et celle de la réaction de β -scission diminue quand la polarité du (milieu) solvant augmente.

Si on envisage que pour la réaction d'abstraction la désolvatation complète est nécessaire et que, pour la réaction de β -scission, la perturbation apportée par la solvation du radical $t\text{-Bu O}^\bullet$ dans son état initial est peu différente de celle dans l'état de transition; on déduit d'après le tableau 14 que l'énergie de solvation du radical $t\text{-BuO}^\bullet$ peut être aussi élevée que 5 kcal/mole (77), (figure 4).

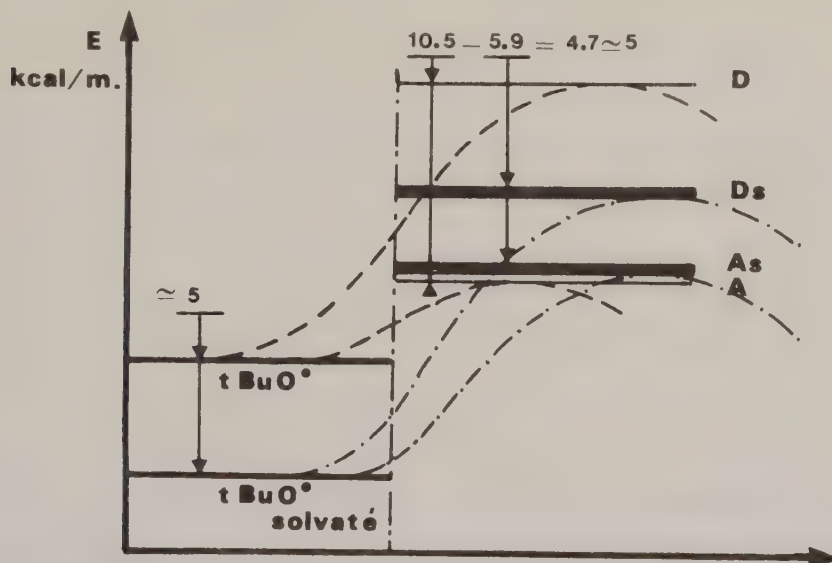


Figure 4 :

Représentation de la méthode de calcul de l'énergie de solvation des radicaux $t\text{-Bu O}^\bullet$

Dans le cas du radical chlore RUSSEL (67, 68, 69) a constaté que la réaction de chloration des alcanes est affectée par la nature du solvant, et que dans le cas des solvants aromatiques, la sélectivité de la réaction d'abstraction de l'hydrogène tertiaire par rapport au primaire augmente régulièrement avec le pouvoir électrodonneur du substituant. Ce fait a amené l'auteur à proposer que le facteur prédominant dans la solvation est un phénomène de transfert de charge et la formation d'un complexe π . Cette suggestion a été également acceptée par WALLING et coll. (70). De même, RUSSEL (66)

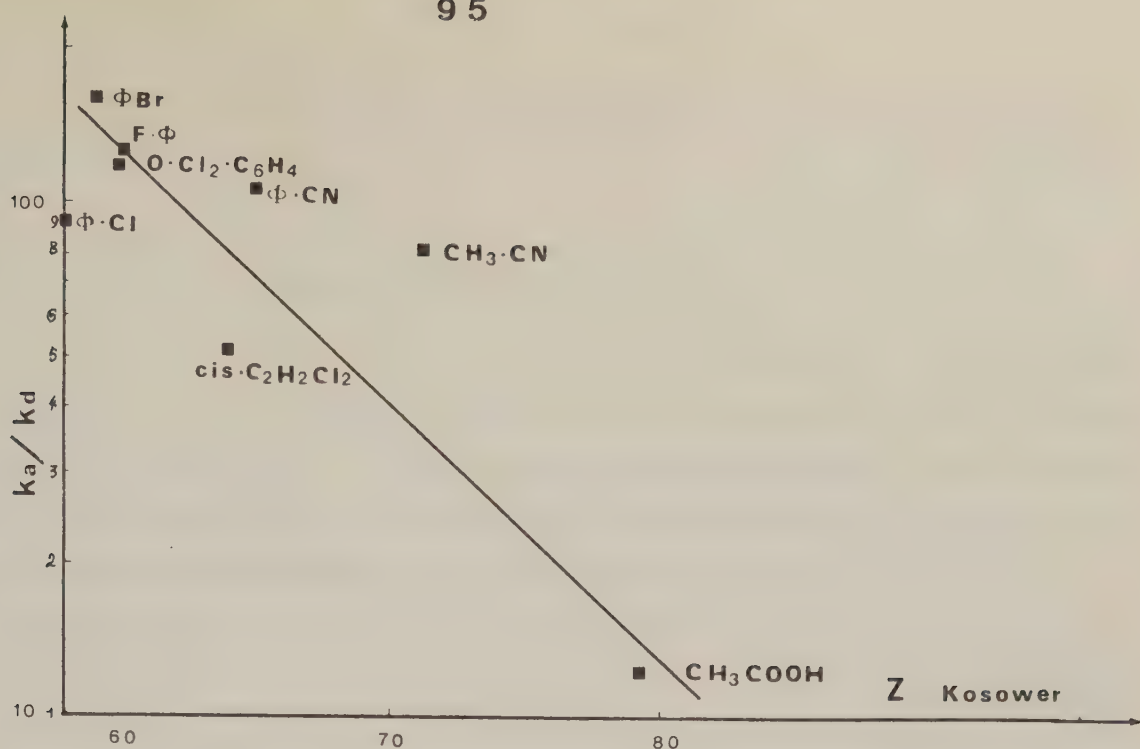


Figure 5 : $\text{Log } (k_a/k_d)$ du radical $t\text{-Bu } \dot{\text{O}}$ dans le système cyclohexane-solvant en fonction de la valeur Z des solvants (cf. Tab. 14).

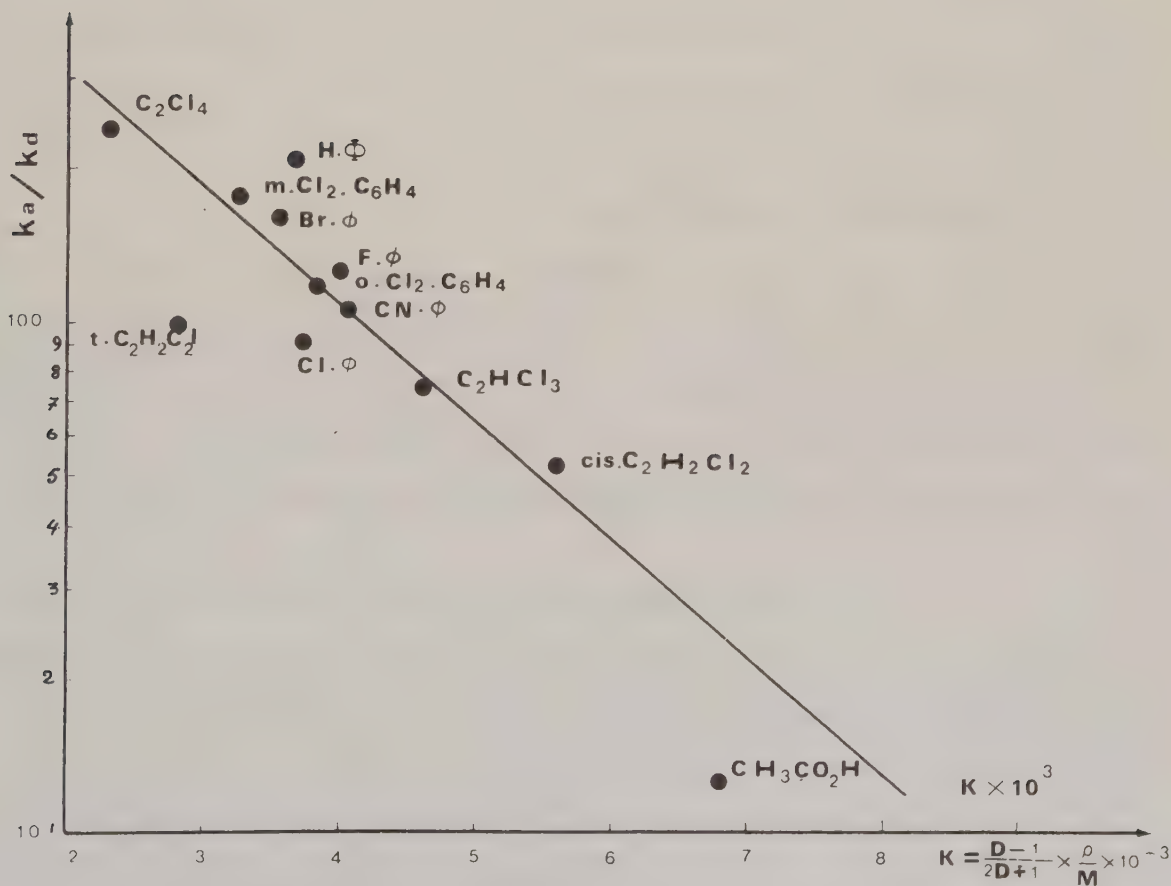


Figure 6 : $\text{Log } (k_a/k_d)$ du radical $t\text{-Bu } \dot{\text{O}}$ dans le système cyclohexane-solvant en fonction de K des solvants (cf. Tableau 14).

a postulé l'existence d'un complexe π entre le noyau aromatique et le radical t-Bu O $\cdot$.

Mais, depuis les travaux de WALLING et coll. (62, 63), on s'oriente vers une explication basée sur la polarité et la polarisabilité des solvants. Le critère de mesure de ces propriétés est, en général, soit la constante diélectrique du solvant ou mieux l'indice de Kirkwood-Onsager traité suivant la méthode de POWLING et BERNSTEIN (73, 74), soit le moment dipolaire, soit les valeurs Z de KOSOWER (71, 72) qui sont, les énergies de transition pour la transition de transfert de charge de l'iodure d'éthyl-1 carbométhoxy-4 pyridinium exprimées en Kcal/mole (82).

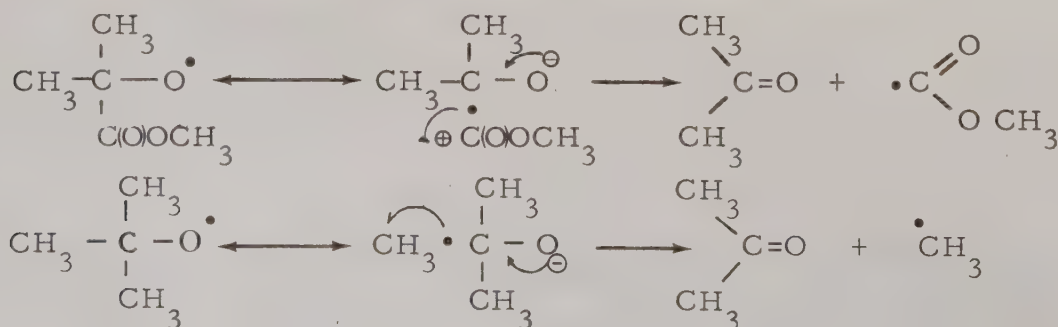
Nous avons porté les valeurs de $\log (k_a/k_d)$ du tableau précédent en fonction des valeurs Z de KOSOWER (figure 5), et l'indice de KIRKWOOD-ONSAGER (figure 6), on constate que $\log (k_a/k_d)$ diminue quand la polarité du milieu augmente.

Le solvant intervient à la fois sur la réaction de β -scission et sur la réaction d'abstraction.

Réaction de β -scission.

K. ITO (75) a signalé que dans le cas du radical carbométhoxy isopropoxy, la réaction de décomposition est fortement affectée par les solvants polaires, c'est-à-dire que l'état de transition de la réaction de décomposition a de forts caractères polaires et que cet état sera plus facilement atteint dans les solvants polaires.

Le mécanisme résonant suivant a été proposé pour la réaction de β -scission du radical carbométhoxy isopropoxy (75) dérivé de celui proposé par WALLING (62) pour le radical t-Bu O $\cdot$.



Le produit de la réaction de β -scission est relativement polaire, sa formation sera donc favorisée par les solvants polaires.

Réaction d'abstraction.

Le solvant intervient également sur la réaction d'abstraction ; en effet, quand la polarité du solvant augmente, les radicaux sont fortement solvatés, de sorte que l'approche du réactif vers le radical pour réaliser cette réaction bimoléculaire se fait difficilement, et nous avons une inhibition stérique par solvation.

En résumé : quand la polarité du milieu augmente, la réaction de β -scission est favorisée alors que la réaction d'abstraction est défavorisée.

TROISIEME PARTIE :

RELATION ENTRE $\Delta H^\pm$ ET $\Delta S^\pm$ - TEMPERATURE ISO-CINETIQUE.

- O -

La décomposition thermique du peroxyde de t-butyle dans les solvants qui ne sont pas susceptibles de participer à une décomposition induite, montre selon E.S.HUYSER (83), qu'il existe une relation linéaire entre $\Delta H^\pm$ et $\Delta S^\pm$. Une telle relation signalée pour la première fois par J.E.LEFFLER (84, 85) relie la variation de $\Delta H^\pm$ et de $\Delta S^\pm$, quand pour toutes choses égales, on change le solvant.

$$\delta_M \Delta H^\pm = \delta_M \Delta S^\pm \cdot \beta \quad \delta_M \text{ effet du milieu}$$

La pente de la droite $\Delta H^\pm$ en fonction de $\Delta S^\pm$ à la dimension de la température absolue, elle est désignée comme étant la température iso-cinétique.

A cette température, la constante de vitesse est la même (pour une série homologue) dans tous les solvants. Ce phénomène est également nommé : effet de compensation, car la variation de l'enthalpie est exactement compensée par celle de l'entropie, de sorte que l'enthalpie libre d'activation ne varie pas.

$$\Delta G^\pm = \Delta H^\pm - T \Delta S^\pm, \quad \delta_M \Delta G^\pm = \delta_M \Delta H^\pm - T \delta_M \Delta S^\pm$$

$$\delta_M \Delta G^\pm = \delta_M \Delta S^\pm [\beta - T]$$

Pour $\beta = T, \quad \delta_M \Delta G^\pm = 0$

La constante de vitesse k d'une réaction est donnée par :

$$k = k_B T/h \exp (-\Delta G^\pm / RT)$$

k_B : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

A partir de cette relation, on peut calculer $\Delta H^\pm$ et $\Delta S^\pm$

à deux températures différentes.

$$\begin{aligned} \text{I} \quad \Delta H^{\pm} &= 4.5753 \frac{T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \log \frac{k_2 T_1}{k_1 T_2} \quad \text{Cal/mole} \\ \text{II} \quad \Delta S^{\pm} &= -47.212 + \frac{\Delta H^{\pm}}{T_1} + 4.5753 \log \frac{k_1}{T_1} \quad \text{Cal/mole.d}^{\circ} \text{K} \end{aligned}$$

La signification de la température iso-cinétique a été contestée par PETERSON et coll (86) qui ont démontré que l'erreur commise sur $\Delta S^{\pm}$ est directement proportionnelle à l'erreur sur $\Delta H^{\pm}$.

PETERSON (87) estime, actuellement, que l'existence d'une telle relation ne devrait pas être considérée comme une démonstration de l'existence de la température iso-cinétique.

En effet, si (et seulement si) les droites :

$$\ln (k/T) = f (1/T)$$

se croisent en un point, la relation iso-cinétique est vérifiée (la courbe d'Eyring).

On trouve souvent dans la littérature que : $\Delta H^{\pm}$ en fonction de $\Delta S^{\pm}$ est une droite, mais les courbes d'Eyring se croisent en plusieurs points, de sorte qu'il existe des températures iso-cinétiques pour des groupes de solvants.

D'après HUYSER et coll. (83), la température iso-cinétique pour la réaction de décomposition du peroxyde de t-butyle dans une série de solvants est 437 K, la précision de ces résultats ($\Delta H^{\pm}$ et $\Delta S^{\pm}$) fut contestée par WALLING (91). Dans une autre série de solvants, pour le même peroxyde, K.J. KANKAUSKAS (88) trouve que $\beta = 406$ K, mais signale que les courbes d'Eyring ne se croisent pas en un seul point de sorte que la valeur de β est sans signification.

Pour l'hydroperoxyde de t-butyle la valeur trouvée par L. LENA (90) est 420 K, pour le peroxyde de t-amyle $\beta = 440$ K (88), et le cas des peranhydrides tels que l'anhydride peracétique, perbenzoïque ont été étudiés par K. SANTSAI (89).

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - V.P. KURKOV, J.Z. PASKY, J.B. LAVIGNE
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4743.
- 2 - M.S. KHARASCH, A. FONO, W. NUDENBERG
J. org. Chem., 1951, 16, 113.
- 3 - V.J. KARNOJITZKY
Chim. et Ind., 1969, 101, 853.
- 4 - VON L. HORNER, W. JURGELEIT
Annal. Chem., 1955, 591.
- 5 - R.L. HUANG, H.H. LEE, S.H. ONG
J. chem. Soc., 1962, 3336.
- 6 - D.F. DOEHMERT, O.L. MAGELI
Modern plastics, 1959, 36, 142.
- 7 - J.W.L. FORDHAM, H.L. WILLIAMS
Canad. J. Research, 1949, B 27, 943.
- 8 - A.V. TOBOLSKY, L.R. MATLACK
J. Polymer Sci., 1961, 55, 49.
- 9 - R.B. MESORBIAN, V. STANNETT
J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4125.
- 10 - R. HIATT, J. CLIPSHAM, T. VISSER
Canad. J. Chem., 1964, 42, 2754.
- 11 - R. HIATT, T. MILL, K.C. IRWIN
J. org. Chem., 1968, 33, 1421.
- 12 - S.W. BENSON
J. chem. Phys., 1964, 40, 1007.
- 13 - J.R. THOMAS
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3935.
- 14 - K.U. INGOLD
Canad. J. Chem., 1969, 47, 3797.
- 15 - GELISSEN, HERMENS
Ber., 1925, 58, 765.
- 16 - M.S. KHARASCH, W.H. URRY
J. org. Chem., 1951, 16, 905.
- 17 - K. NOZAKI, P.D. BARTLETT
J. amer. chem. Soc., 1946, 68, 1686.
- 18 - K. NOZAKI, P.D. BARTLETT
J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 2299.
- 19 - C.J.M. STIRLING
Radical in Organic Chemistry, 1965, Oldbourne Book Co.
- 20 - W.E. CASS
J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 500.
- 21 - D.B. DENNEY, G. FEIG
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 5322.

- 22 - E.H. DREW, J.C. MARTIN
Chem. and Ind., 1959, 925.
- 23 - M.S. KHARASCH, H.N. FRIEDLANDER, W.H. URRY
J. org. Chem., 1949, 14, 91.
- 24 - S. KATO, F. MASHIO
Kogyo Kagaku Zasshi, 1956, 59, 380.
- 25 - A. BLOMQUIST, A.F. FERRIS
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 3412.
- 26 - K. TOKUMARU, O. SIMAMURA, M. FUKUYAMA
Bull. chem. Soc. Jap., 1962, 35, 1673.
- 27 - K. TOKUMARU, O. SIMAMURA, M. FUKUYAMA
Bull. chem. Soc. Jap., 1962, 35, 1955.
- 28 - P.D. BARLETT, J.D. COTMAN
J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1419.
- 29 - I.M. KOLTHOFF, E.J. MEEHAN, E.M. CARR
J. amer. chem. Soc., 1953, 75, 1439.
- 30 - E.S. HUYSER, C.J. BREDWEG
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2401.
- 31 - C. WALLING, J.C. AZAR
J. org. Chem., 1968, 33, 3888.
- 32 - G.A. RASUVAEV, V.N. LATINEVA
Zh. Obshch. Khim., 1956, 26, 1986.
- 33 - E.S. HUYSER, A.A. KAHL
Chem. Comm., 1969, 1238.
- 34 - C. WALLING, M.J. MINTZ
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1515.
- 35 - C. WALLING
Free Radicals in solution, Wiley, N.Y. 1957.
- 36 - S. H. ONG, R.L. HUANG TONG-WAILEE
J. chem. Soc., 1969, C. 2522.
- 37 - R. L. HUANG, S.H. GOH
J. chem. Soc., 1970, B., 870.
- 38 - P.D. BARTLETT, E.P. BENZING, R.E. PINCOCK
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1762.
- 39 - L.W. MENAPACU, H.G. KUIVILA
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3047.
- 40 - T.J. WALLACE, R.G. GRITTER
J. org. Chem., 1962, 27, 3067.
- 41 - G. SOSNOVSKY
Tetrahedron, 1963, 13, 241.
- 42 - R.L. HUANG, S.S. SI - HOE
Vistas in Free-radical chemistry, Ed., W.A. Waters,
Pergamon, 1959, p. 242.

- 43 - R.L. HUANG, TONG-WAI LEE, S.H. ONG
Chem. Comm., 1968, 1251.
- 44 - L. JAFFE, E.J. PROSEN, M. SZWARC
J. chem. Phys., 1957, 27, 416.
- 45 - J.C. JUNGERS, L. SAJUS, I. DE AGUIRRE, D. DECROOCQ
L'analyse cinétique de la transformation chimique,
p. 303, Ed. Technip. Paris, 1967.
- 46 - L.F. FIESER, A.E. OXFORD
J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2060.
- 47 - L.F. FIESER et 20 autres auteurs
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3174.
- 48 - E.S. HUYSER, B. AMINI
J. org. Chem., 1968, 33, 576.
- 49 - E.S. HUYSER, R.H.S. WANG
J. org. Chem., 1968, 33, 3901.
- 50 - K. RUBSAMEN, W.P. NEUMANN, R. SOMMER, U. FORMER
Chem. Ber., 1969, 102, 1290.
- 51 - T. SVEHIRD, A. KANOYA, H. HARA, T. NAKAHAMA,
M. OMORI, T. KOMORI
Bull. chem. Soc. Jap., 1967, 40, 668.
- 52 - M. CHARTON
J. org. Chem., 1963, 23, 3121.
- 53 - E.S. HUYSER, C.J. BREDWEG, R.M. VANSCHOY
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 4148.
- 54 - K. TOKUMARU, O. SIMAMURA
Bull. chem. Soc. Jap., 1962, 35, 1678.
- 55 - D. LEFORT, T.M. LUONG
Bull. Soc. chim., 1962, 827.
- 56 - D. LEFORT, C. PAQUOT, J. SORBA
Bull. Soc. chim., 1959, 1385.
- 57 - D. LEFORT, J. SORBA, D. ROUILLARD
Bull. Soc. chim., 1961, 2219.
- 58 - D.L. HEYWOOD, B. PHILLIPS, H.A. STARBURY
J. org. Chem., 1961, 26, 281.
- 59 - B. TAILLIEZ
Thèse de troisième cycle, Marseille 1971.
- 60 - M. BERTRAND
Thèse de troisième cycle, Marseille 1969.
- 61 - C. WALLING, B.B. JACKNOW
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 6113.
- 62 - C. WALLING, P. WAGNER
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3368.
- 63 - C. WALLING, P. WAGNER
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2333.

- 64 - A.L. WILLIAMS, E.A. OBERRIGHT, J.W. BROOKS
J. amer. chem. Soc., 1956, 78, 1190.
- 65 - J.H. RALEY, F.F. RUST
J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 1336.
- 66 - G.A. RUSSEL
J. org. chem., 1959, 24, 300.
- 67 - G.A. RUSSEL
J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 2977.
- 68 - G.A. RUSSEL
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 4987.
- 69 - G.A. RUSSEL
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 4997.
- 70 - C. WALLING, M. MAYAHI
J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1485.
- 71 - E.N. KOSOWER
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 3253.
- 72 - E.N. KOSOWER
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 3261.
- 73 - J. POWLING, H.J. BERNSTEIN
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 1815.
- 74 - J. POWLING, H.J. BERNSTEIN
J. amer. chem. Soc., 1951, 73, 4353.
- 75 - K. ITO, S. SAKAI
Kogyo Kagaku Zasshi, 1965, 68 (12), 2400.
- 76 - G. RUSSEL, A. ITO, D.G. HENDRY
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2976.
- 77 - E.S. HUYSER
Free Radical Chain Reactions, J. Wiley, USA, 1970.
- 78 - N. ESTUO, K. YOSHIO, O. NOBUTO
Bull. chem. Soc. Jap. 1968, 41 (16), 1466, C.A., vol.69,
105666.
- 79 - O. DOBIS
Acta chim. Acad. Sci. Hungar., 1967, 54, 375.
- 80 - O. DOBIS, I.J. BEREZIN
Acta chim. Acad. Sci. Hungar., 1967, 54, 377-393.
- 81 - M. LEVY, M. SZWARC
J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 1949.
- 82 - E.M. KOSOWER
J. Chim. phys., 1964, 61, 230.
- 83 - E.S. HUYSER, R.M. VANSCHOY
J. org. Chem., 1968, 33, 3524.
- 84 - J.E. LEFFLER, E. GRUNWALD
Rates and Equilibria of Organic Reactions, J. Wiley,
1963, N.Y.

- 85 - J.E. LEFFLER
J. org. Chem., 1955, 20, 1202.
- 86 - R.C. PETERSON, J.H. MARKGRAF, S.D. ROSS
J. amer.chem. Soc., 1961, 83, 3819.
- 87 - R.C. PETERSON
J. org. Chem., 1964, 29, 3133.
- 88 - K.J. KANKAUSKAS
Solvents effects in the decomposition of t-butyle peroxide and t-amyle peroxide. Ph. D. Thesis, Univ. of Kansas, 1969.
- 89 - KUN SANTSAI
Solvents effects in the thermal decomposition of peroxides. Ph.D. Thesis, Univ. of Mississippi, 1971.
- 90 - L. LENA
Thèse Marseille, 1971.
- 91 - C. WALLING, D. BRISTOL
J. org. Chem., 1971, 36, 733.
- 92 - J.A. KERR
Chem. Rev., 1966, 66, 465-500.
- 93 - YU. N. OGIBIN, I.A. PALANUER, G.I. NIKISHIN
C.A., 70, 68021 h. Izv. Akad. Nauk S.S.R., Ser. Khim., 1968, 11, 2593-9.
- 94 - R. HIATT, K.C. IRWIN
J. org. Chem., 1968, 33, 1436.
- 95 - C. WALLING, LADONNE HEATON
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 38.
- 96 - C. RUCHARDT
Angew. Chem. Internat. Edit., 1970, 9, 830
et références citées.
- 97 - Usp. Khim. Org. Perekinykh Soedin, Autookisleniya Dokl, Vses. Konf., 3rd 1965, Pub. 1969. Ed., Emanuel N.M., Izv. Khim.ia, Moscow.
- 98 - R.R. HIATT, W.M.J. STRACHAN
J. org. Chem., 1963, 28, 1893.
- 99 - L. BATEMAN, H. HUGHES
J. chem. Soc., 1952, 4594.
- 100 - J.L. BOLLAND, G. GEE
Trans. Faraday soc., 1946, 42, 236.
- 101 - J.R. THOMAS
J. amer. chem. Soc., 1955, 77, 246.
- 102 - A. FARKAS, E. PASSAGLIA
J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 3333.
- 103 - L. REICH, S.S. STIVALA
Autoxydations of Hydrocarbons and Polyolefins, M. DEKKER, U.S.A., 1969.

- 104 - K.U. INGOLD, B.P. ROBERTS
Free Radical Substitution Reactions,
J.W. Intersciences, 1971.
- 105 - W.A. PRYOR
Free Radicals, Mc. Graw-Hill, N.Y. , 1966.
- 106 - D. SWERN
Organic Peroxides, 3 vol. J. Wiley Intersciences
1970 - 2.
- 107 - F.R. MAYO
Oxidation of Organic Compounds , Am. chem. Soc.
Pub., 3 vol., 1968.
- 108 - A. ROBERTSON, W.A. WATERS
J. chem. Soc., 1948, 1578.
- 109 - G.H. TWIGG
Discuss. Farad. Soc., 1953, 14, 240.
- 110 - W.J. FARRISSEY
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 1002.
- 111 - E.R. BELL, J.H. RALEY, F.F. RUST, F.H. SEUBOLD,
W.E. VAUGHAN
Discuss. Faraday. Soc., 1951, 10, 246.
- 112 - G.H. TWIGG, G.W. GODIN, H.C. BAILEY, J. HOLDEN
Erdöl u. Kohle, 1962, 15, 74.
- 113 - C.F.H. TRIPPER
J. chem. Soc., 1953, 1675.
- 114 - A.D. KIRK, J.H. KNOX
Trans. Farad. Soc., 1960, 56, 1296.
- 115 - V. STANNETT, R.B. MESORBIAN
Discuss. Farad. Soc., 1953, 14, 242.
- 116 - C. WALLING
Bull. Soc. chim., 1968, 1609.
- 117 - E.T. DÉNISOV
Chem. Abstr. 1964, 61, 13163 , Russian J. of Phy.
Chem., 1964, 38, (8), 1131-3.
- 118 - J.R. THOMAS, O.L. HARLE
J. phy. Chem., 1959, 63, 1027.
- 119 - R. HIATT (voir réf. 106)
Vol.II p. 100.

c h a p i t r e

III

E T U D E D E L A D E C O M P O S I T I O N

T H E R M I Q U E

E T

R A D I C A L A I R E M E N T I N D U I T E

D E L ' H Y D R O P E R O X Y - 2 M E T H Y L - 2

P R O P I O N A T E D E T - B U T Y L E

(H . P . M . P . B .)

D A N S D I F F E R E N T S S O L V A N T S



Première Partie :DECOMPOSITION DE L'H.P.M.P.B. DANS LES
SOLVANTS N'AYANT PAS D'HYDROGENE
MOBILE

A -	Introduction	110
B -	Décomposition thermique de l' H.P.M.P.B.	..
1 -	Décomposition dans le benzène	..
2 -	" " le cyclohexane	112
3 -	" " le tétrachlorure de carbone	114
4 -	" " le nitrométhane	115
5 -	" " le t-butanol	119
C -	Tableaux comparatifs	121
D -	Expression de l'équation de vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B.	122
E -	Conclusion	127
F -	Partie expérimentale	130
1 -	L'hydroperoxyde	..
2 -	Purification des solvants	..
3 -	Mode opératoire	..
4 -	Dosage de l'hydroperoxyde	131
5 -	Etude cinétique	132

Deuxième Partie :DECOMPOSITION DE L'H.P.M.P.B. INDUITE
PAR LES INITIATEURS

A -	Décomposition des hydroperoxydes organiques induite par les initiateurs	133
B -	Etude de la décomposition de l'H.P.M.P.B. induite par les initiateurs	139
1 -	Décomposition induite de l'H.P.M.P.B. initiée par le peroxalate de di-t-butyle	141

2 - Décomposition induite de l'H.P.M.P.B. initée par le peroxyde de t-butyle	142
C - Conclusion	144
D - Partie expérimentale	145
1 - Synthèse du peroxalate de di-t-butyle	..
2 - Etude cinétique - Mode opératoire	146

Troisième Partie :

DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'H.P.M.P.B. DANS LES ALCOOLS PRIMAIRES, SECONDAIRES ET LE METHYL -2 PROPIONATE DE T-BUTYLE

A - Influence des inhibiteurs	147
B - Analyse des produits de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans les alcools	149
1 - Analyse de la phase gazeuse	..
a) " " " " par c.g.l.	
b) " " " " par spec- trométrie de masse	
2 - Analyse de la phase liquide	154
3 - Remarque sur le bilan analytique	155
4 - Conclusion	156
C - Les différentes étapes de décomposition de l'H.P.M.P.B.	..
1 - Etape d'initiation	..
2 - Etapes de propagation	158
a) Le radical α -hydroxyalcoyle, comme le vecteur de chaîne, étape de propa- gation (A).	159
- Mécanisme de la décomposition de l'H. P.M.P.B. par les radicaux α -hydroxy- alcoyle	
. S_H^2 sur la liaison peroxydique	
. Transfert de l'hydrogène du radical α -hydroxyalcoyle	
. Conclusion	
b) Le radical t-butyle, comme le vecteur de chaîne, (étape de propagation B)	166
- Cas des alcools primaires	168

c)	Bilan global des étapes de propagation	169
-	Conclusion	174
d)	Cas où le solvant est le méthyl-2 propionate de t-butyle	176
e)	L'importance relative des stœchiométries A, B et C - Réactivité relative des radicaux	178
f)	Compétition en arrachement d'hydrogène (k _a) et β-scission (k _d)	180
3 -	Etape de terminaison	182
D -	Etude cinétique de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires, secondaires et le méthyl-2 propionate de t-butyle - Résultats expérimentaux	184
1 -	Le solvant est un alcool secondaire	..
a)	Butanol-2	185
b)	Cyclohexanol	188
2 -	Le solvant est un alcool primaire ramifié	190
a)	i-butanol	..
b)	Phényl-2 propanol	192
c)	Alcool benzylique	193
3 -	Le solvant est un alcool primaire linéaire	197
a)	n-butanol	..
b)	n-pentanol	201
c)	n-heptanol	204
4 -	Le solvant est le méthyl-2 propionate de t-butyle	207
5 -	Tableaux récapitulatifs, la courbe $\log k = f\left(\frac{D-1}{D+1}\right)$ - Température i-cinétique.	209

E - Expression de l'équation de vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools	213
1 - La loi cinétique de la décomposition du peroxyde de t-butyle dans les alcools primaires et secondaires	..
2 - La loi cinétique de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools secondaires	215
3 - Schéma cinétique générale, en utilisant le symbolisme β , μ	222
4 - La loi cinétique de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires linéaires	230
F - Partie expérimentale	233

Quatrième Partie :

DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'H.P.M.P.B. DANS UN MELANGE DE DEUX SOLVANTS EFFET DE SOLVANT SUR LA DECOMPOSITION DU RADICAL ISOPROPOXY CARBOTERTIOBUTOXY

A - Rappel des travaux antérieurs	238
B - Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de solvant	239
1 - Etude de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de chlorobenzène-cyclohexanol	243
2 - Etude de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de benzène-butanol-2	246
3 - Variation de k_{obs} avec la concentration de l'alcool et la constante diélectrique du milieu.	248
4 - Comparaison des valeurs de k_a/k_d	251
5 - Partie expérimentale	252
BIBLIOGRAPHIE	253

PREMIERE PARTIE :

DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXY-2 METHYL-2
 PROPIONATE DE t-BUTYLE (H.P.M.P.B.) DANS LES SOLVANTS
 N'AYANT PAS D'HYDROGENE MOBILE.

- O -

A - INTRODUCTION.

Le travail décrit ici se limite à l'étude de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans six solvants à des températures différentes.

Le but en est de déterminer :

- la loi de vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B.,
- l'importance de la décomposition purement monomoléculaire,
- de définir le solvant le plus " inerte " vis-à-vis des radicaux.

B - DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'H.P.M.P.B.

Les solvants utilisés lors de cette étude sont les suivants : le benzène, le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone, le nitrométhane et le t-butanol.

1 - Décomposition dans le benzène.

Les concentrations des solutions étudiées varient de 0.1 à 0.7 m./l. en H.P.M.P.B. La décomposition a été limitée à des températures n'excédant pas 100° C pour des raisons techniques.

A 100° C, sous atmosphère d'azote, les résultats obtenus montrent que la décomposition est de premier ordre par rapport à l'H.P.M.P.B.,

$$k = 1.4 \times 10^{-7} \text{ sec}^{-1}, \quad t_{1/2} = 1386 \text{ heures} \quad 58 \text{ jours.}$$

La valeur de la constante de vitesse, à cette température, est en accord avec celle trouvée par R. HIATT (1) pour l'hydroperoxyde de

t-butyle dans le toluène à 100° C, $k = 5.7 \cdot 10^{-8} \text{ sec}^{-1}$.

L'H.P.M.P.B. ne montre aucune décomposition mesurable en présence d'oxygène à 100° C après 30 heures, pour des concentrations initiales de l'hydroperoxyde comprises entre 0.1 et 0.7 mole/litre. Le tableau 1 résume les conditions opératoires, et la figure 1 représente $\ln (\text{ROOH}) = f(\text{temps})$.

Tableau 1.

Exp. n°	T° C	t _{total} (heure) *	(ROOH) m./l.		k 10 ⁷ sec ⁻¹	t _{1/2} (heure)	Atm. **
			Initiale	Finale			
5	100 ± 0.3	46	0.478	0.470	1.4 ± 0.1	1386	N ₂
2	"	26	0.685	0.682	-	-	air
2 a	"	43, 5	0.530	0.530	-	-	"
1	"	24	0.280	0.280	-	-	"
1 a	"	24	0.10	0.095	-	-	"

* Durée totale de la décomposition

** Atmosphère sous laquelle les ampoules ont été scellées.

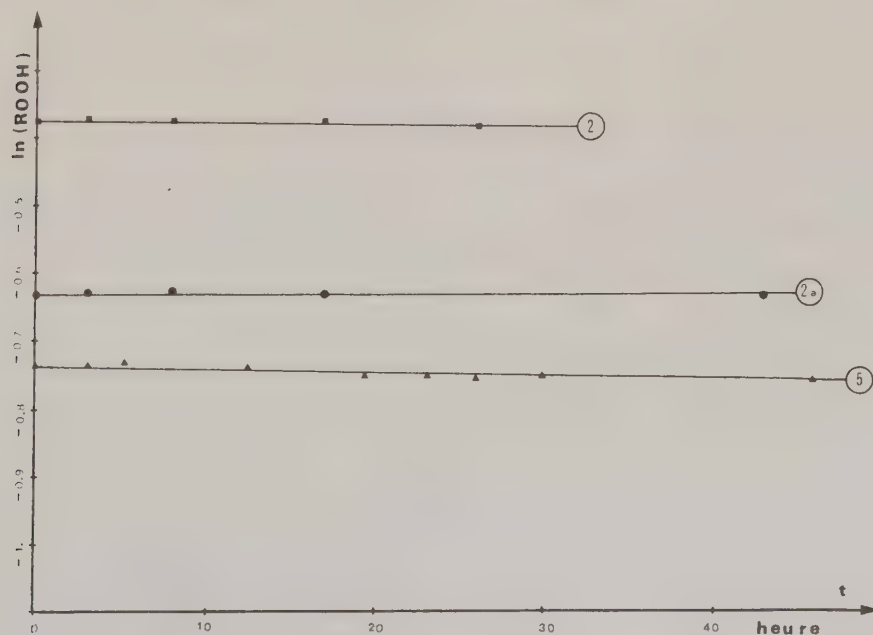


Figure 1.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le benzène

2 - Décomposition dans le cyclohexane.

L'étude de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le cyclohexane souligne encore la nécessité d'effectuer la décomposition sous atmosphère inerte (azote). En effet, si l'on ne prend pas la précaution de chasser l'oxygène de l'air par un courant d'azote, la concentration d'hydroperoxyde dosé par iodométrie croît dans un premier temps, puis décroît. Un phénomène semblable a été rapporté par HIATT (2) ; ainsi des ampoules contenant 0,27 m./l. de l'hydroperoxyde de t-butyle dans le benzène, scellées en présence d'air et chauffées pendant 15 à 20 h. à 100° C développent une faible quantité d'hydroperoxyde. Dans la suite de notre travail, nous avons pris la précaution de travailler sous atmosphère d'azote, quel que soit le solvant utilisé, car l'oxygène peut aussi jouer le rôle d'inhibiteur (3).

Le tableau 2 résume les conditions opératoires et la figure 2 présente les droites $\ln (\text{ROOH}) = f(t)$.

Tableau 2.

Exp. n°	T°C	t (heure)	(ROOH) m./l.		k 10 ⁷ sec ⁻¹	t _{1/2} (heure)	Atm.
			Initiale	Finale			
10	70.1 ± 0.3	50	0.493	0.490	0.08	23114	N ₂
3	100 ± 0.3	45	0.502	0.518	-	-	air
4	100 ± "	89	0.392	0.323	6	322	N ₂
9	120 ± "	50	0.493	0.212	42.8	45	N ₂

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le cyclohexane.

La figure 2 a présente $\log k = f(1/T)$, on en déduit E_a , et A.

$$E_a = 34 \pm 2.2 \text{ Kcal/mole}$$

$$\log (A/\text{sec}^{-1}) = 13,6 \pm 1,8$$

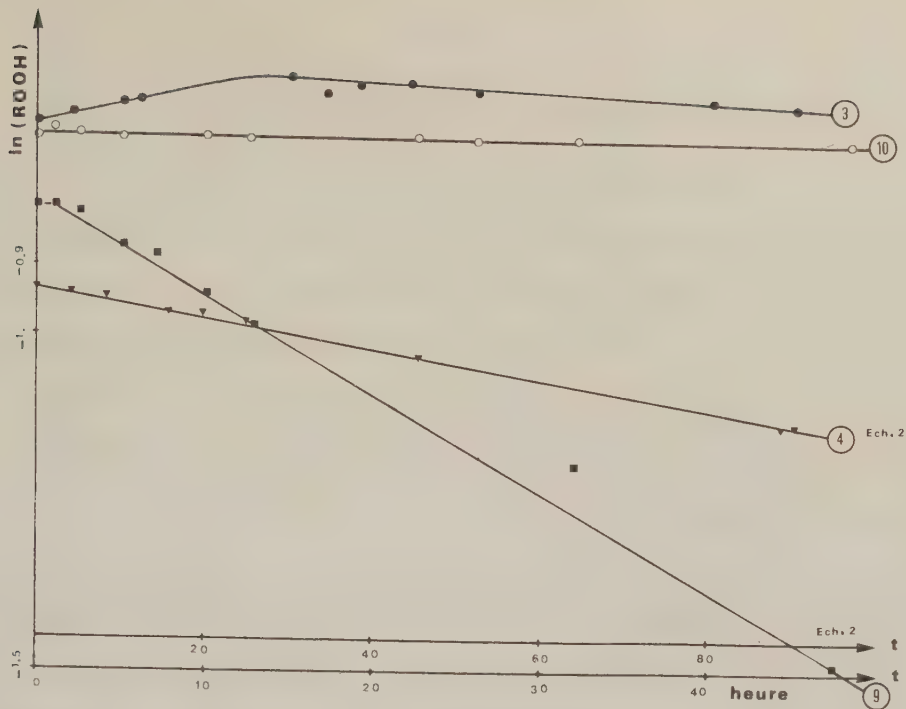


Figure 2.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le cyclohexane.

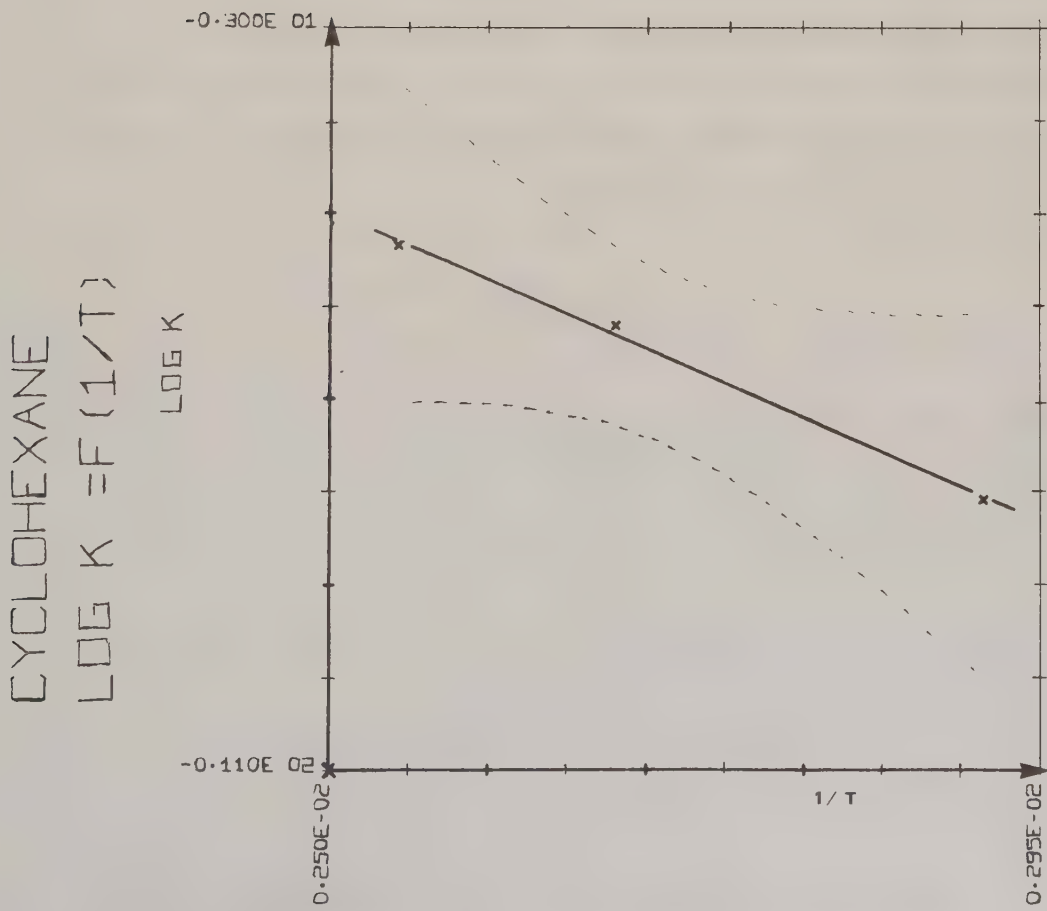


Figure 2a

3 - Décomposition dans le tétrachlorure de carbone.

Les courbes $\ln (\text{ROOH}) = f(t)$, figure 3 montrent que la vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le tétrachlorure de carbone à 70° C est du premier ordre par rapport à l'hydroperoxyde. A cette température, on ne constate aucune décomposition induite, par contre, à 100° C après une période d'induction de 20 heures l'H.P.M.P.B. se décompose très rapidement ; la constante de vitesse est multipliée par un facteur de 25.

Le tétrachlorure de carbone, du fait de la formation du radical $\cdot\text{CCl}_3$ peut donner naissance à la formation d'acide chlorhydrique. La décomposition rapide de l'H.P.M.P.B. provient de l'intervention de ces deux espèces chimiques, qui peuvent, par un mécanisme radicalaire et ionique, induire la décomposition de l'hydroperoxyde.

Le chloroforme a été détecté par c.g.l. sur deux colonnes différentes (silicone SE - 30,20 % sur chromosorb P AW 1 = 3 m $\phi = 1/4$ " et D.E.G.S. 20 % sur chromosorb P AW. L'acidité du mélange a été également mis en évidence. Le tableau 3 présente les conditions opératoires.

Tableau 3.

Exp. n°	T°C	t (heure)	(ROOH) m/l.		k 10 ⁶ sec ⁻¹	t _{1/2} (heure)	Atm.
			Initiale	Finale			
6	100 ± 0.5	31	0.572	0.013	2.4	78.9	N ₂
7	"	33	0.486	0.059	2.0	97.7	N ₂
8	70.1 ± 0.2	96	0.487	0.464	0.12	1578.	N ₂

Constante de vitesse apparente de premier ordre de la partie non induite.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans C Cl₄.

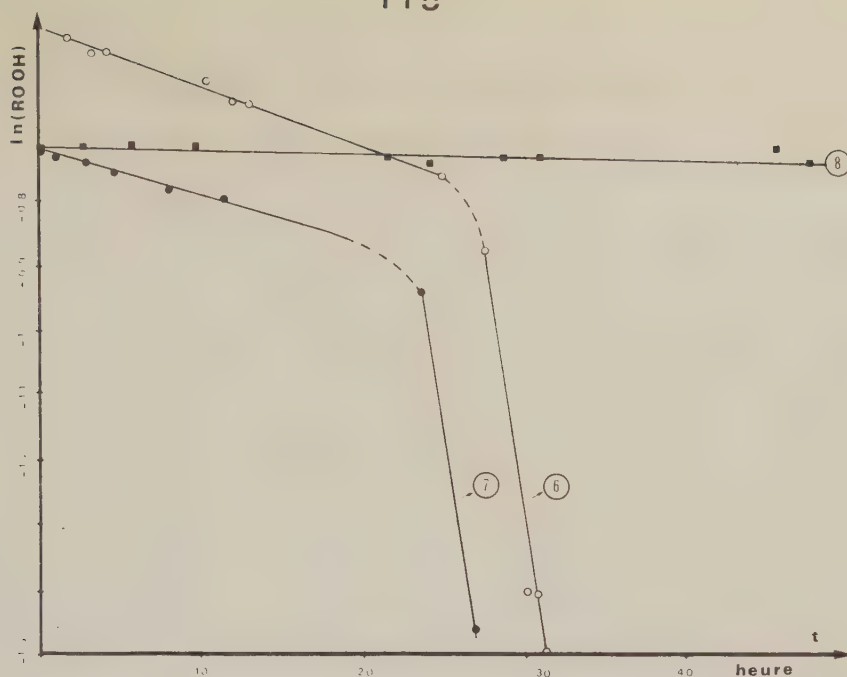


Figure 3.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans CCl_4 .

4 - Décomposition dans le nitrométhane.

Le nitrométhane, comme le benzène, n'induit pas la décomposition car il n'a pas d'hydrogène pouvant subir une réaction d'abstraction. Par contre, nous avons observé ici une décomposition très nette qui, selon la température, varie de 15 minutes (140°C) à 4 heures (70°C), figure 4. Cette décomposition rapide n'obéit pas à une cinétique simple. Le tableau 4 résume les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 4.

Exp. n°	T °C	t (heure)	(ROOH) m/l		k 10^6 sec ⁻¹	t _{1/2} (heure)	Atm.
			Initiale	Finile			
15	70.1 ± 0.2	41	0.493	0.461	0.22 ± 0.02	866	N ₂
17	80 ± 0.2	24	0.491	0.457	0.6 ± 0.05	315	"
14	100 ± 0.5	48	0.493	0.320	2.6 ± 0.2	75.2	"
11	120 ± 0.5	31	0.575	0.075	20 ± 1	9.6	"
16	140 ± 0.5	3	0.491	0.163	89 ± 2	2.1	"

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le nitrométhane.

Les figures 4 représentent $\ln (\text{ROOH}) = f(t)$ à différentes températures. La figure 5 représente $\log k = f(1/T)$, d'où :

$$\log (A/\text{sec}^{-1}) = 8.68 \pm 0.66$$

$$E_a = 24.1 \pm 0.9 \quad \text{kcal/mole}$$

$$\Delta H^\ddagger = 23.4 \quad \text{"-"}-$$

$$\Delta S^\ddagger = -21 \quad \text{u. e. à } 80^\circ \text{ C.}$$

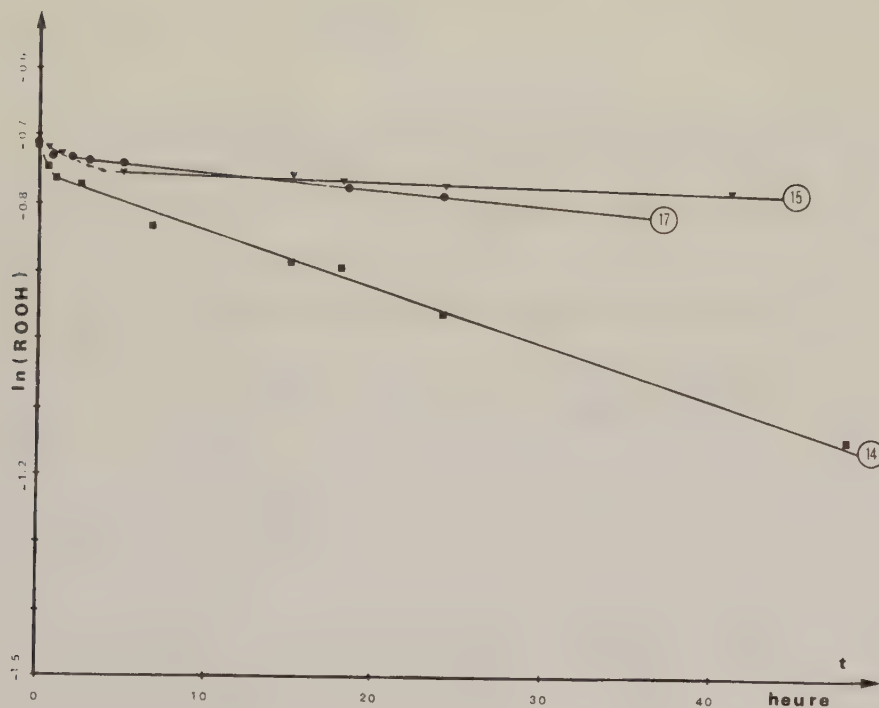


Figure 4.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans

le nitrométhane.

ME-ND2 D.T. 11
LN (RODH) = F (T)

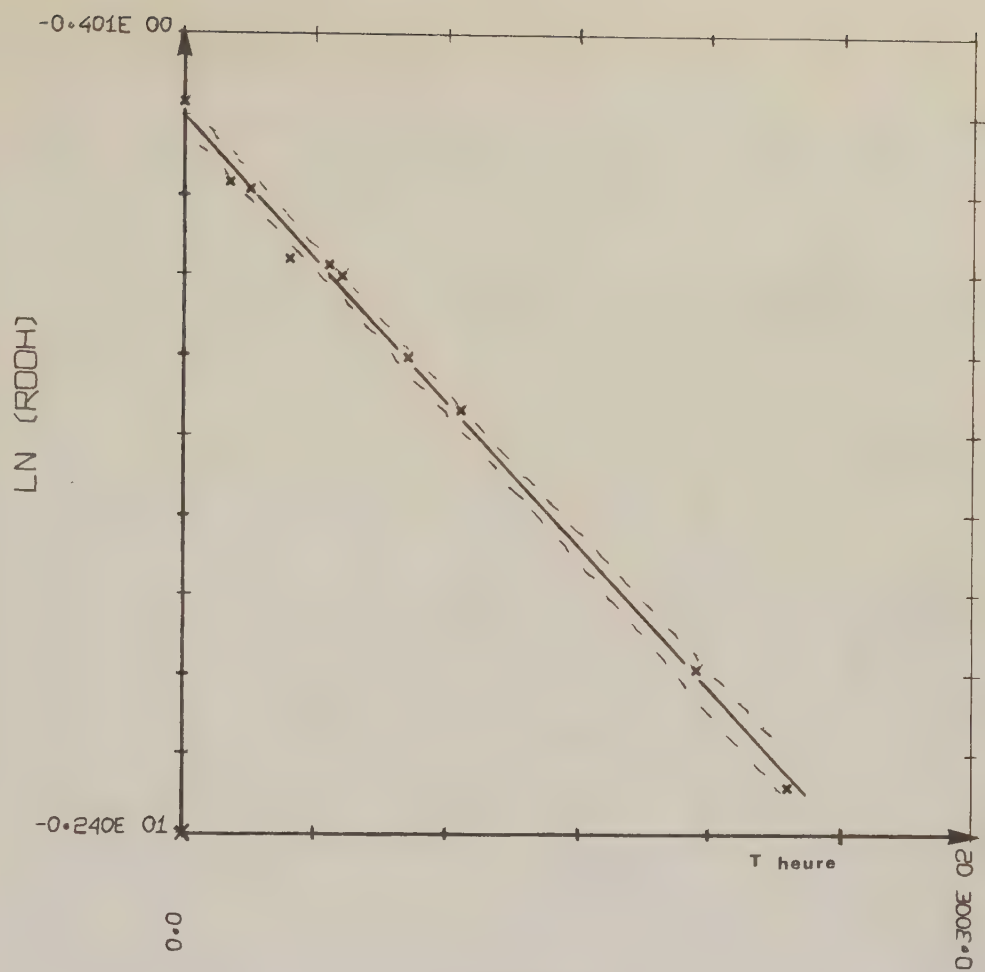
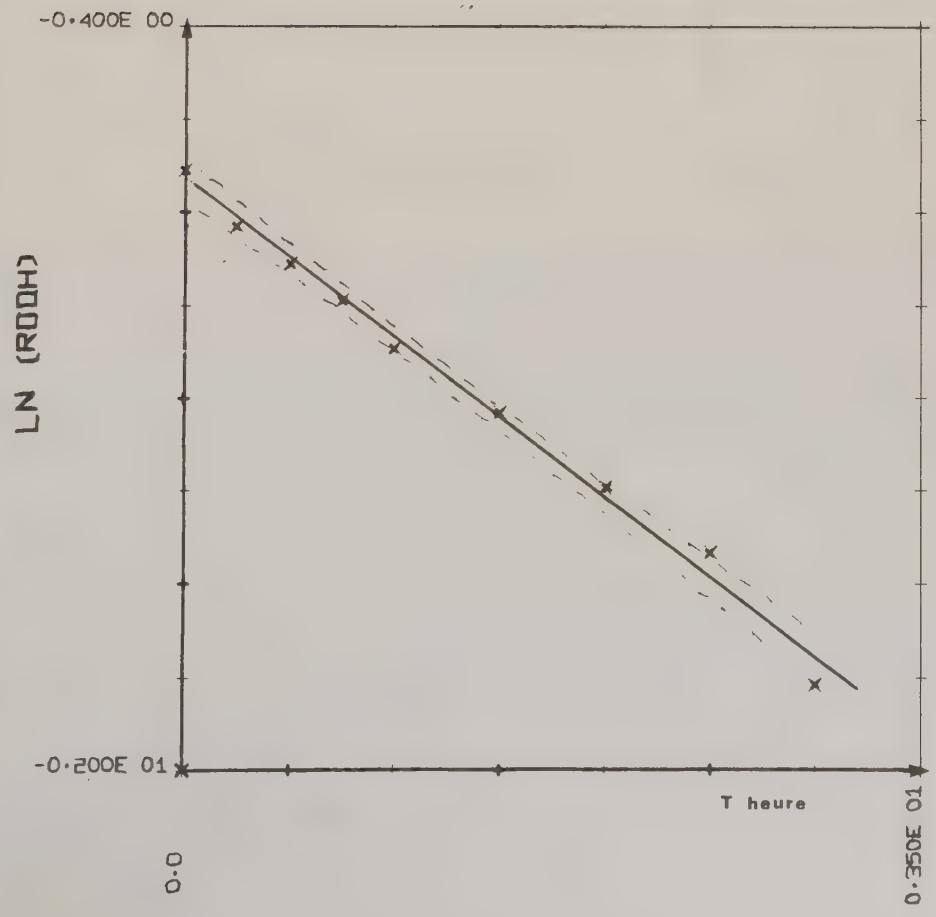


Figure 4

ME-ND2 D.T. 16
LN (RODH) = F (T)



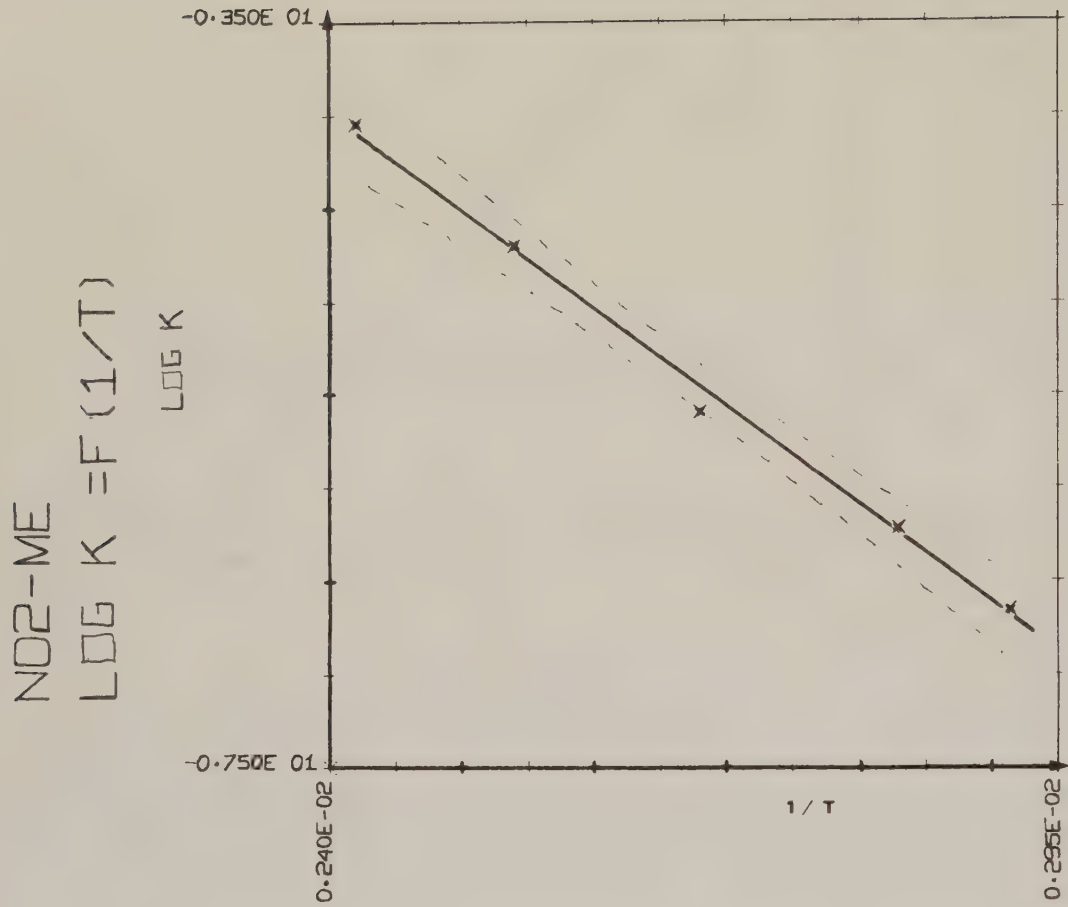


Figure 5

5 - Décomposition dans le t-butanol.

Nous avons étudié la décomposition de l'hydroperoxyde dans le t-butanol à trois températures différentes.

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires, ainsi que les résultats obtenus.

La figure 6 représentant $\log (\text{ROOH}) = f(t)$, est une droite ; l'ordre par rapport à l'hydroperoxyde est égal à 1.

La figure 7 représente $\log k = f(1/T)$, d'après cette courbe :

$$E_a = 21.9 \pm 0.2 \quad \text{kcal/mole,}$$

$$\Delta H^\ddagger = 21.3 \quad \text{"-}$$

$$\Delta S^\ddagger = 27.9 \quad \text{u.e. à } 100^\circ \text{ C}$$

$$\log (A/\text{sec}^{-1}) = 7.11 \pm 0.12$$

Tableau 5.

Exp. n°	T °C	t (heure)	(ROOH) m/l.		k 10 ⁶ sec ⁻¹	t _{1/2} (heure)	Atm.
			Initiale	Finale			
18	70 ± 0.4	70	0.473	0.467	0.14 ± 0.02	1340	N ₂
19	100 ± 0.5	68	0.471	0.310	1.8 ± 0.2	102	..
20	100 ± 0.5	32	0.474	0.380	1.9 ± 0.2	100.5	..
21	120 ± 0.5	8.5	0.472	0.320	8.8 ± 0.8	21.7	..

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans t- butanol

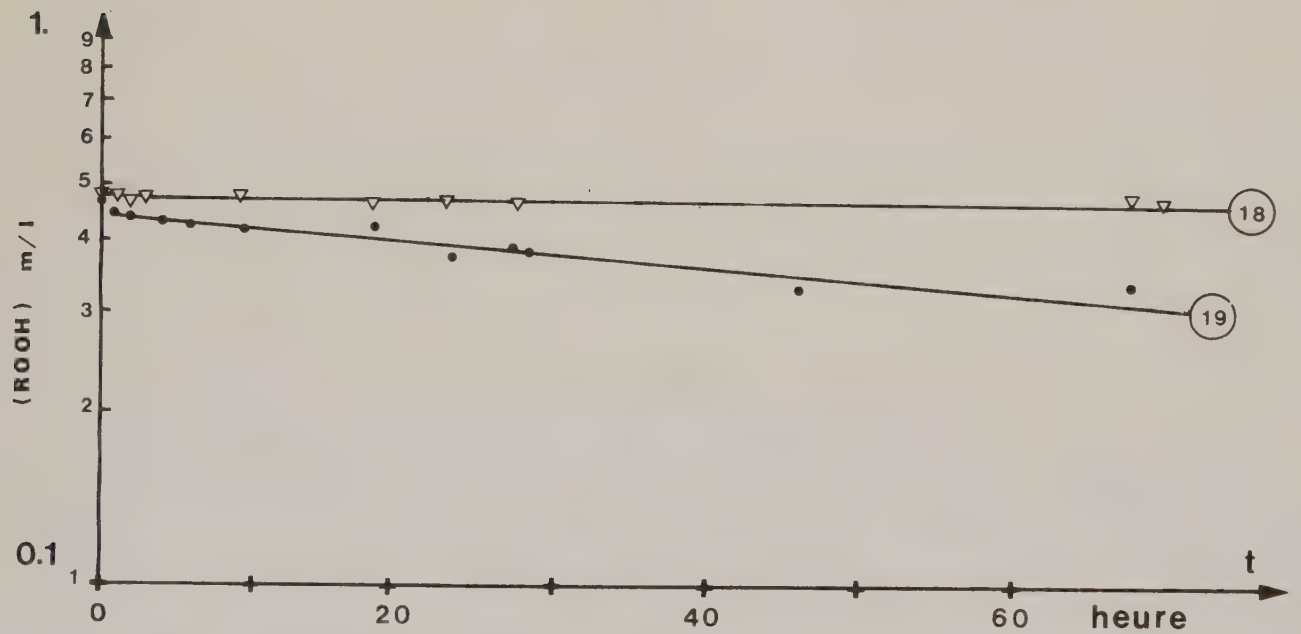
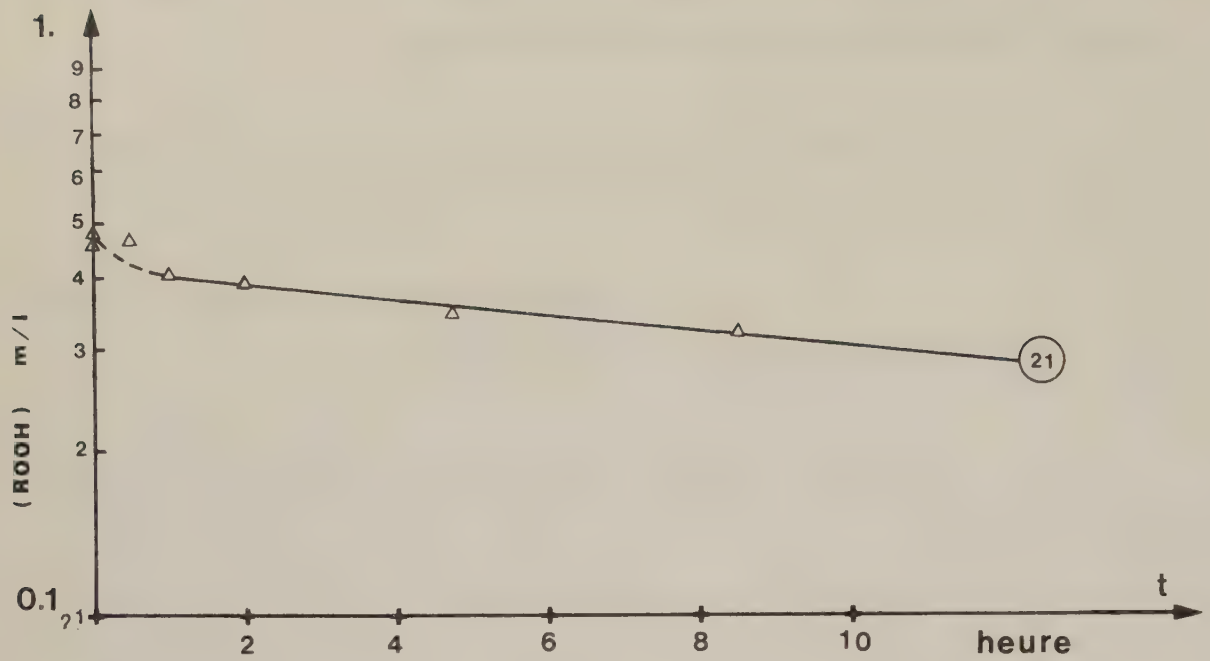


Figure - 6

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le t- butanol.

T-BUTANOL

LOG K = F(1/T)

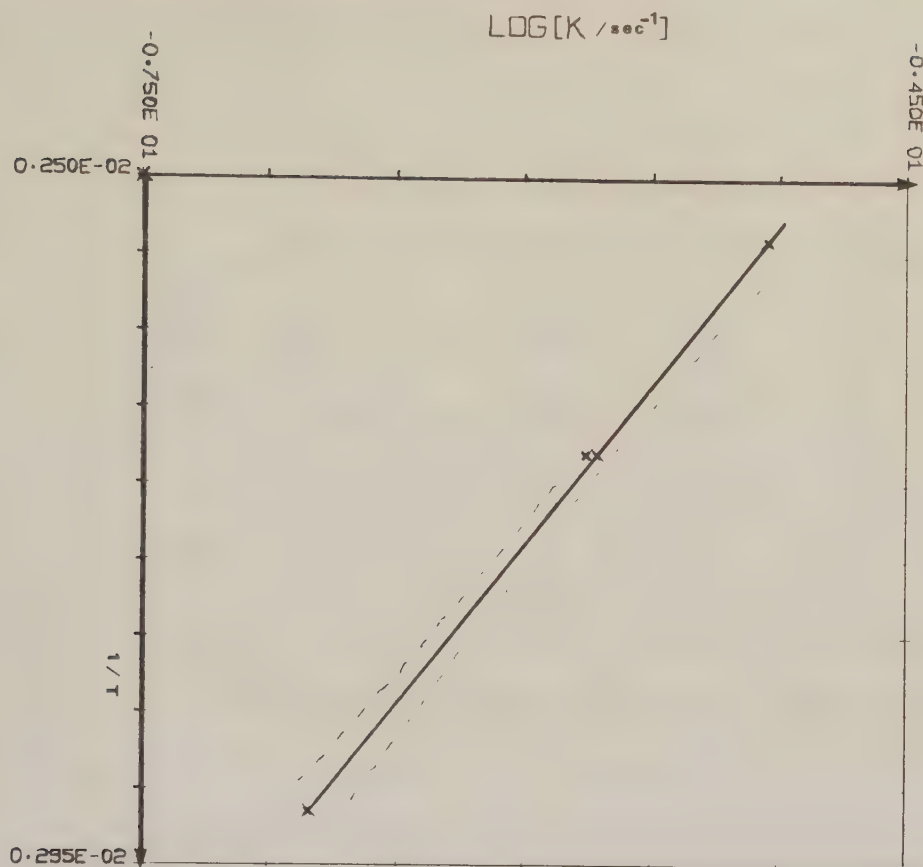


Figure 7.

C - TABLEAUX COMPARATIFS.

A titre de comparaison, nous allons présenter dans les tableaux 6 et 7, les résultats obtenus.

Tableau 7.

	NO ₂ - CH ₃	t- Bu OH	H
log (A / sec ⁻¹)	8.68 ± 0.66	7.11 ± 0.12	13.6 ± 1.8
E _a kcal /mole	24.1 ± 0.9	21.9 ± 0.2	34 ± 2.2
ΔH [‡] " "	23.4	21.3	
ΔS [‡] u.e. à	- 21 80°C	-28 80°C	

Energie d'activation de la reaction de décomposition de l'H.P.M.P.B.
dans trois solvants différents

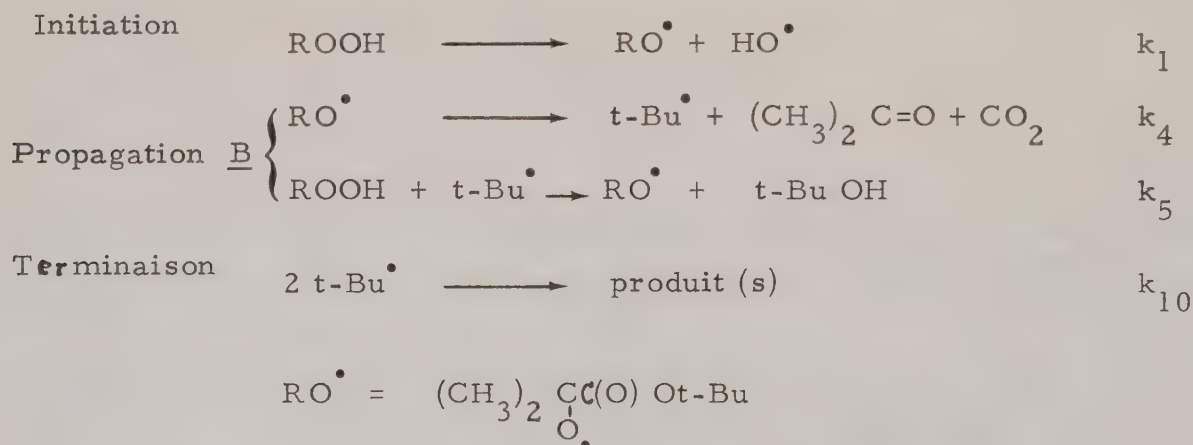
Tableau 6.

Solvant	70°C		100°C		120°C	
	$k10^7$ sec ⁻¹	$t_{1/2}$ (heure)	$k10^7$ sec ⁻¹	$t_{1/2}$ (heure)	$k10^7$ sec ⁻¹	$t_{1/2}$ (heure)
Benzène	-	-	1.4	1386	-	-
Cyclohexane	0.08	23114	6	322	42.8	45
C Cl ₄	1.2	1578	22	88	-	-
t- Butanol	1.4	1340	19	100	88.5	21.7
Nitrométhane	2.2	866	25.6	75	201	9.6

Constante de vitesse apparente de premier ordre et temps
de demi-vie de l'H.P.M.P.B. dans les solvants à 70, 100, 120° C.

D - EXPRESSION DE L'EQUATION DE VITESSE DE DECOMPOSITION
DE L'H.P.M.P.B.

Outre la décomposition purement monomoléculaire de l'H.P.M.P.B. (réaction 1), il faut tenir compte de la décomposition induite de l'hydroperoxyde par les radicaux t-Bu[•] (réaction 5).



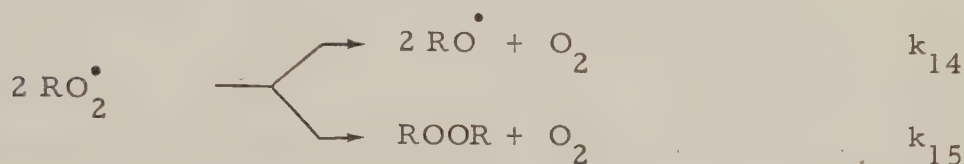
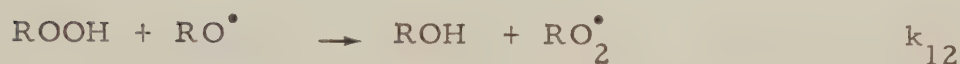
La formation du radical t-Bu[•] et la décomposition de l'hydroperoxyde par ce radical sera montrée au chap. III, 3ème partie, C. (P.158).

Dans les solvants n'ayant pas d'hydrogène mobile, l'étape globale de propagation peut être représentée par la réaction

suivante :



Nous avons négligé les réactions suivantes :

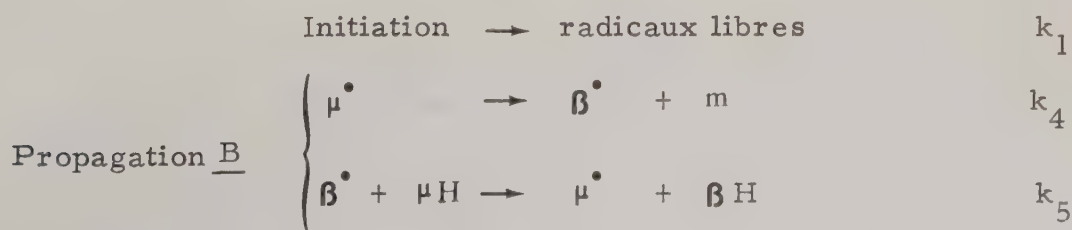


En effet, on montrera dans la deuxième partie de ce chapitre que la participation des réactions 12 et 13, à la décomposition de l'hydroperoxyde, est négligeable (les étapes de propagation D_1 et D_2).

Pour l'étape de terminaison, nous avons tenu compte seulement de la réaction 10, car la réaction de β -scission est très rapide, de sorte que, des réactions de terminaisons impliquant les radicaux $\text{RO}^\bullet$ sont négligeables (cf. chapitre III, 3ème partie C-f).

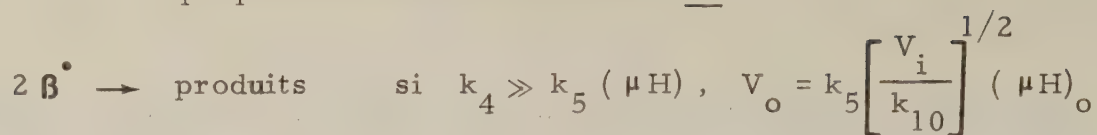
L'exemple étudié peut faire partie des applications de l'étude théorique du mécanisme de décomposition thermique, en chaîne, d'une substance organique effectuée par M. NICLAUSE et coll. (58).

En utilisant le symbolisme de GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE (59) :



en absence d'une substance YH comportant un hydrogène mobile, l'étape

de terminaison prépondérante est la réaction 10.



La vitesse de disparition de l'hydroperoxyde est donnée par la relation(1)

$$(1) \quad -d(\text{ROOH})/dt = (\text{ROOH}) \left[k_1 + k_5 (\text{t-Bu}^\bullet) \right]$$

$$\text{or } k_1(\text{ROOH}) = 2 k_{10} (\text{t-Bu}^\bullet)^2, \quad \text{d'où } (\text{t-Bu}^\bullet)$$

$$-d(\text{ROOH})/dt = (\text{ROOH}) \left[k_1 + k_5 \left(\frac{k_1}{2 k_{10}} \right) (\text{ROOH})^{1/2} \right]$$

- Si la décomposition induite est négligeable, l'ordre par rapport à l'hydroperoxyde sera 1.

- Si la décomposition induite est prépondérante, l'ordre global est compris entre 1 et 3/2.

Nous avons envisagé seulement la première hypothèse, qui est satisfaisante comme en témoignent les droites: $\log(\text{ROOH}) = f(t)$.

Cependant, dans certains cas (solvant polaires : t-butanol, nitrométhane) l'ordre 3/2 paraît convenir, sans permettre de trancher définitivement. Les figures 4 a et b présentent $(\text{ROOH})^{-1/2} = f(t)$ quand le solvant est le nitrométhane, de même la figure 6 a dans le cas où le t-butanol est le solvant.

ME-ND2 D.T. -16
(ROOH) ** -1/2 = F(T)
 $(ROOH) ** -1/2$
 $[m/l]^{-1/2}$

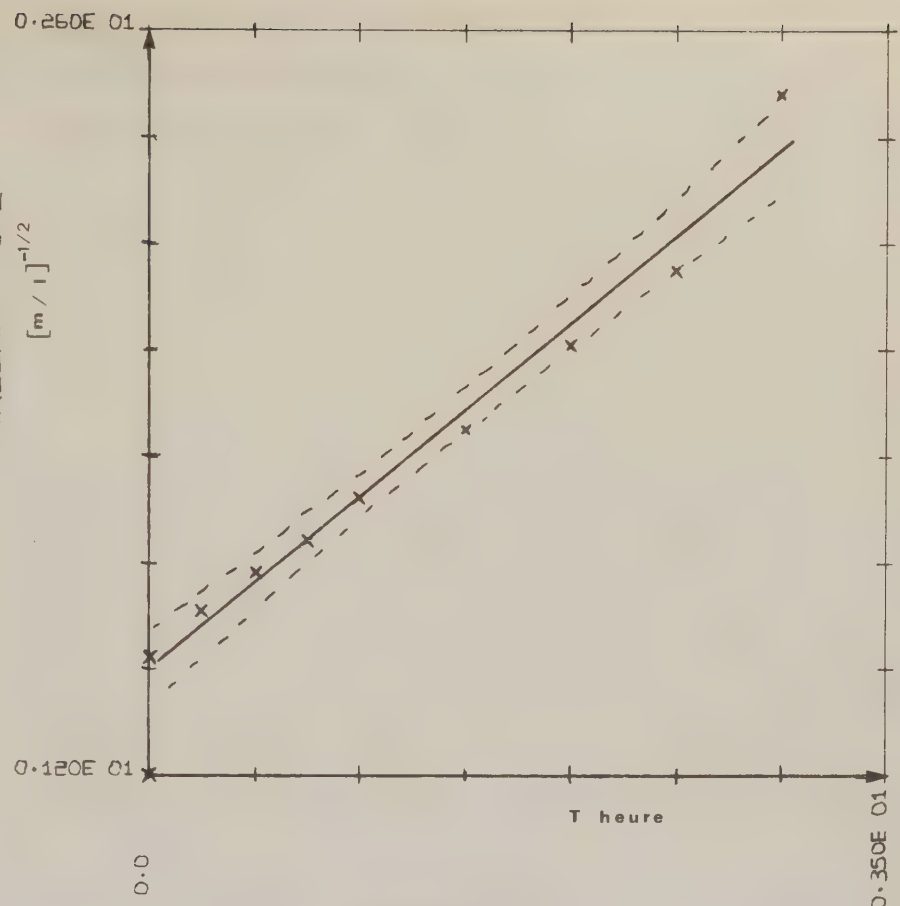


Figure 4a

ME-ND2 D.T. 911
(ROOH) ** -1/2 = F(T)
 $(ROOH) ** -1/2$
 $[m/l]^{-1/2}$

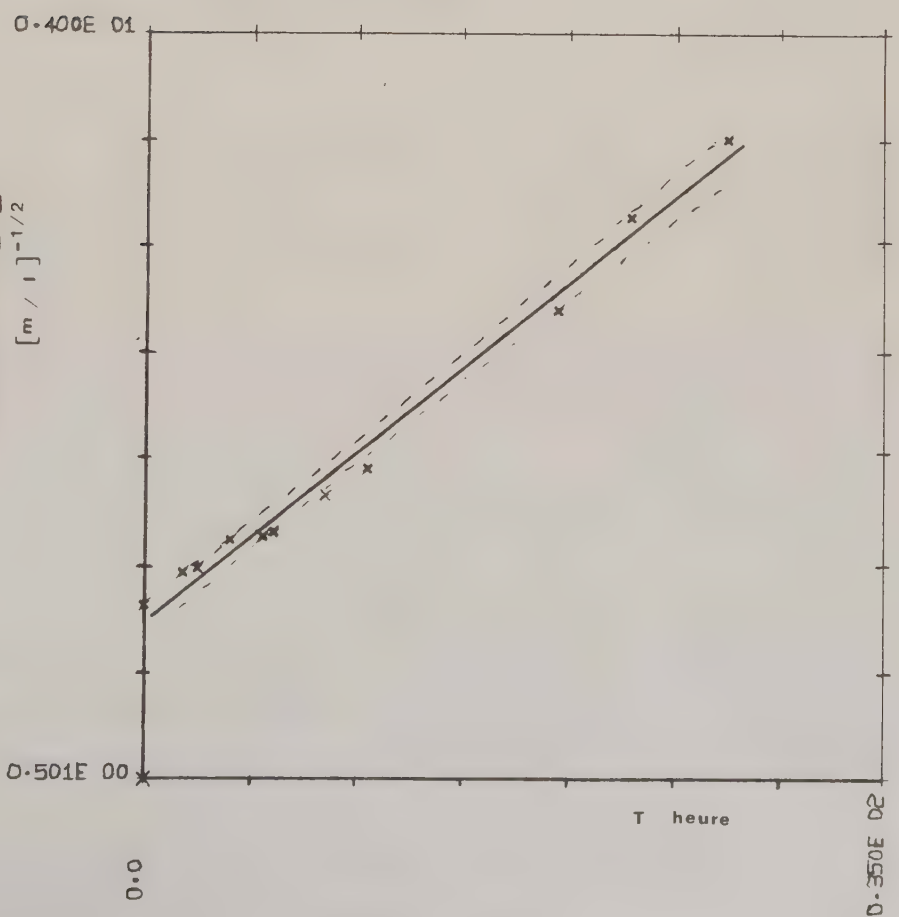


Figure 4b

L'ordre global n de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. peut être calculé à partir de l'expression suivante :

$$\ln V = \ln k + n \ln(\text{ROOH})$$

Le tableau 7 b donne les valeurs de n calculées par cette relation.

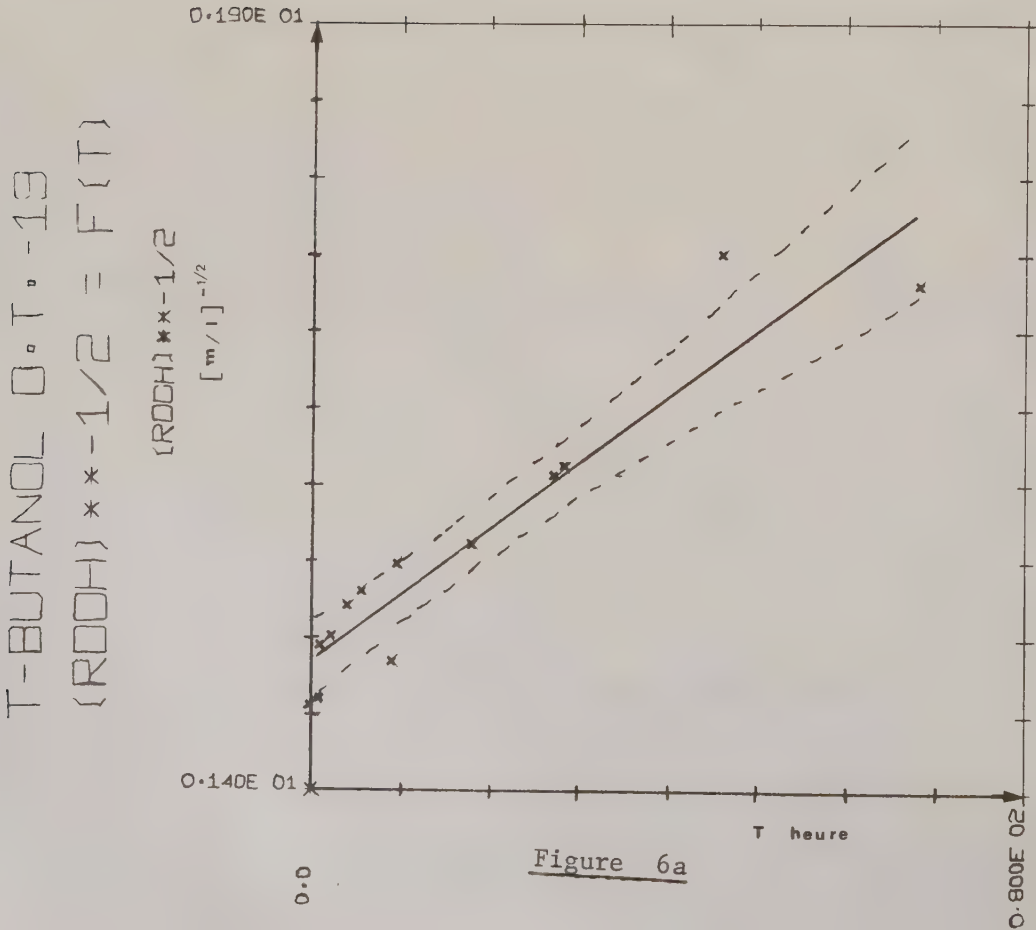
Tableau 7 b.

Exp. n°-	Solvant	T° C	n
11	Nitrométhane	120 ± 0.5	1.23 (a)
11	"	"	1.07 (b)
16	"	140 ± 0.5	1.17 (a)

a) Calculé à partir de 35 points

b) Calculé à partir de 11 points

L'ordre global n.



E - CONCLUSION.

La faible énergie d'activation de la réaction de décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans le t-butanol et le nitrométhane (24 kcal/mole), comparée à celle dans le cyclohexane (34 kcal/mole), laisse supposer que la décomposition dans ces solvants est induite (tableau 7). Le tableau 6 nous permet de comparer le temps de demi-vie et la constante de vitesse apparente de premier ordre.

On constate que: $k(\text{NO}_2\text{-CH}_3)/k(\text{C}_6\text{H}_6) = 18$ à 100°C , cette variation importante de la constante de vitesse est due à la nature du solvant ; les plus polaires favorisent la réaction de β -scission des radicaux $\text{RO}^\bullet$ (cf. chapitre II , 2ème partie). Or la réaction de β -scission du radical carbo t-butoxy i-propoxyle ($\text{RO}^\bullet$) donne naissance au radical t-Bu $^\bullet$ (cf. chapitre III, 3ème partie, C) qui induit lui-même la décomposition de l'hydroperoxyde (réaction 5). D'autre part, la constante de vitesse de cette réaction (k_5) est également affectée par la polarité du solvant. Or, k_5 intervient dans l'expression de la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde ; par conséquent, dans la constante k observée (figure 9).

D'après KIRKWOOD , la relation qui tient compte de l'interaction dipôle-dipôle dans un solvant est liée à la constante de vitesse par la relation suivante (57).

$$\log k = A + B \frac{D - 1}{2D + 1}$$

D : Constante diélectrique du solvant.

La figure 9 représente $\log k_{\text{obs.}} = f[(D-1)/(2D+1)]$; on constate que pour le benzène, le nitrométhane et le t-butanol il existe une relation linéaire entre $\log(k_{\text{obs.}})$ et $(D-1)/(2D+1)$, et que $k_{\text{obs.}}$ est une fonction croissante de la constante diélectrique du milieu.

Le fait que la décomposition soit plus rapide dans le nitrométhane que dans le t-butanol, suggère que le mécanisme proposé par DENISOV (56) (cf. chapitre II, 1ère partie) pour expliquer la décom-

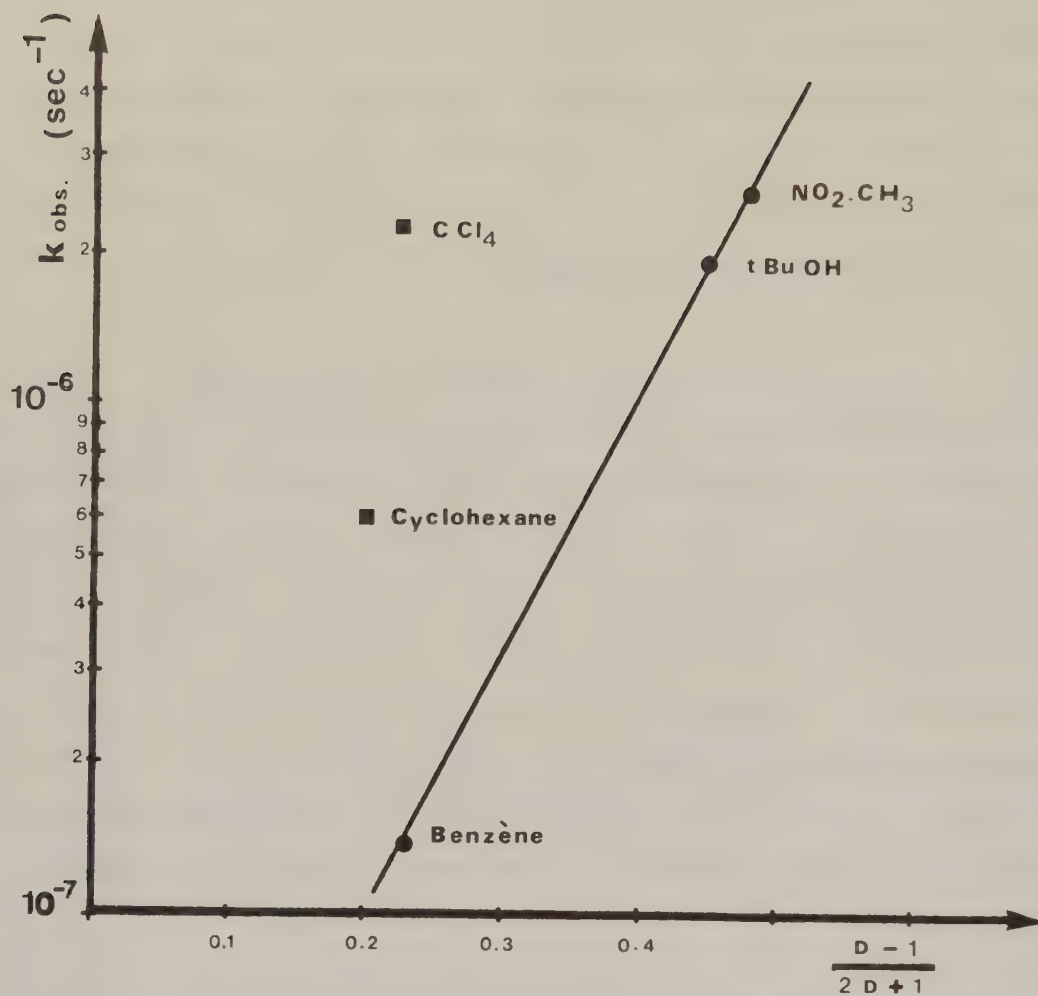
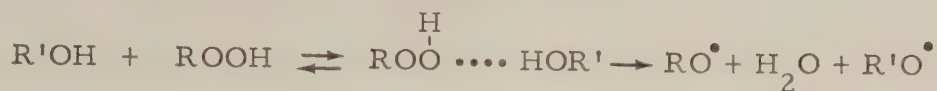


Figure 9

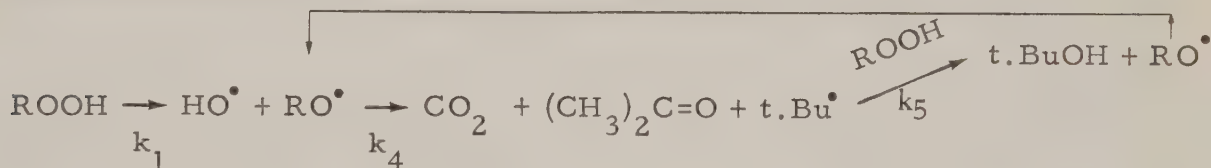
position rapide de l'hydroperoxyde de t-butyle dans les alcools suivant la réaction ci-dessous n'est pas correcte.



Car, dans notre cas, la décomposition est plus rapide dans le nitrométhane que dans le t-butanol.

Les réactions dans le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane ont une constante de vitesse observée relativement élevée pour leur valeur de $(D-1)/(2D+1)$. Dans ces solvants, la décomposition est induite en outre par des radicaux dérivés du solvant (cf. chap. III, 3ème partie C). Ce qui explique la valeur élevée de k observé.

On peut donc conclure que la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans le benzène, le nitrométhane et le t-butanol peut être schématisée de la manière suivante :



En outre, il semble bien que la décomposition est induite dans tous les solvants ; le benzène étant le plus inerte à une température inférieure à 100° C.

Enfin, l'ordre apparent par rapport à l'hydroperoxyde est = 1, cependant dans certains cas ($t.Bu-OH$, NO_2-CH_3), un ordre compris entre 1 et 3/2 convient mieux.

F - PARTIE EXPERIMENTALE.1 - L'hydroperoxyde.

L'H.P.M.P.B. utilisé est celui que nous avons préparé au chapitre I, après deux cristallisations.

2 - Purification des solvants.

Après séchage sur desséchant approprié, tous les solvants utilisés ont été distillés sur une colonne à garnissage et conservés sous atmosphère d'azote.

Solvant	Origine	Traitements subis	H ₂ O p.p.m. 4
C ₆ H ₆	1, Pour analyses	Reflux / Ca H ₂ , distillation	40
Cl -C ₆ H ₅	2, Technique	Reflux / Ca Cl ₂ , Ca O, distill. ^o	-
Cyclohexane	2, Pur	Ca H ₂ , distillation	-
C Cl ₄	1, Pur	Distillation, tamis M.4-A ^o	15
NO ₂ -Me	3, Pract.	Ca Cl ₂ , distillation	-

1) - E.L.B. 2)- Prolabo 3)- Koch-Light Labo.Ltd. 4)- Méthode de K. Fischer.

3 - Mode opératoire.

Les matériels utilisés, les fioles jaugées, les pipettes après avoir été lavés, sont rincés avec le solvant, l'air contenu dans la fiole jaugée est chassé par un courant d'azote anhydre, puis on fait entrer rapidement une quantité connue d'hydroperoxyde, ensuite le solvant.

Les ampoules^àsceller de 10 ml sont lavées avec un mélange sulfo-chromique, puis rincées abondamment à l'eau et enfin avec l'eau permutée et séchées à l'étuve. En effectuant systématiquement cette opération lors de chaque décomposition l'effet de parois sera le même dans tous les cas.

L'air contenu dans les ampoules est chassé par un courant d'azote. Au moyen d'une pipette, on ajoute une quantité connue de la solution contenant l'hydroperoxyde. On fait entrer de nouveau l'azote, on scelle rapidement. On les trempe dans le mélange carboglace-acétone et jusqu'à utilisation, elle sont conservées au froid. Les ampoules scellées utilisées sont en verre ordinaire, il n'est pas possible de les sceller sous vide.

Les ampoules ainsi préparées sont placées dans un bain marie muni d'un thermomètre à contact au $1/100^{\circ}$ C., à intervalles réguliers on prélève un échantillon qu'on dose par iodométrie.

4 - Dosage de l'hydroperoxyde.

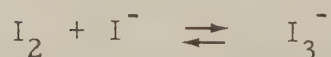
Parmi les différentes méthodes proposées (4, 5), nous avons adopté la méthode iodométrique, couramment utilisée. L'inconvénient en est qu'on dose les hydroperoxydes sans distinction.

La méthode que nous avons utilisée est une synthèse des méthodes classiques décrites par WAGNER (6) et J. BLUM (7).

Dans un bicol muni d'un réfrigérant et d'un dispositif permettant le barbotage de CO_2 , on ajoute 30-50 cc d'i-propanol anhydre, 10 cc d'acide acétique glacial, puis au moyen d'une pipette d'un cc ($1/100$), on prélève 1 cc d'échantillon qu'on place dans le ballon, on ajoute 1 cc d'une solution aqueuse saturée de KI, on porte à reflux pendant 5 minutes, puis le réfrigérant est lavé avec 25 cc d'eau permutée désaérée. On laisse revenir le mélange à la température ambiante, on dose avec une solution de thiosulfate de sodium N/10 ou N/100 fraîchement préparée, conservée à l'abri de la lumière.

L'i-propanol a été traité d'abord à reflux par chlorure stanneux ou sulfite de sodium (pour réduire les hydroperoxydes), séché sur la chaux vive, distillé et conservé sous atmosphère d'azote. Un dosage à blanc est nécessaire lors de chaque essai.

Les réactions mises en jeu sont :



L'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate.



La concentration d'hydroperoxyde est déterminée avec une précision de 0,5 à 0,2 pourcent. Actuellement, par utilisation de la méthode dite " Dead-Stop End Points " il est possible de doser les hydroperoxydes de concentration aussi faible que quatre microéquivalents (8).

5 - Etude cinétique.

Nous avons tracé les courbes $\ln$ ou $\log (\text{ROOH})=f(t)$, ce sont des droites, ce qui nous permet de déterminer graphiquement la valeur de la constante de vitesse. Nous avons calculé également la constante de vitesse par un programme de regression simple (9) que nous avons mis au point sur un ordinateur 1130-IBM. Cependant, un programme plus élaboré, mis au point au Centre de Calcul (Programme de regression linéaire multiple - PHA 04) permet de calculer en outre l'erreur sur la pente, sur l'ordonnée à l'origine et de tracer les courbes.

L'énergie d'activation (E_a) et la constante absolue (A) ont été calculées à partir de l'équation d'Arrhénius, au moyen du programme PHA 04.

L'enthalpie et l'entropie d'activation ont été calculées à partir des équations I et II (cf. chapitre II, troisième partie).

Ces calculs ont été effectués sur un calculateur MONROE, modèle 1655, muni de 10 registres de mémoire.

DEUXIEME PARTIE :

DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXY-2 METHYL-2
 PROPIONATE DE t-BUTYLE INDUITE PAR LES INITIATEURS.

- O -

A - DECOMPOSITION DES HYDROPEROXYDES ORGANIQUES
INDUITE PAR LES INITIATEURS.

1 . Introduction.

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans le second chapitre, les hydroperoxydes organiques peuvent être détruits par un grand nombre de produits : les acides, les bases, les ions métalliques en quantité catalytique, par photolyse, par thermolyse, et enfin, par les radicaux libres.

Ces radicaux libres seront produits au cours de la décomposition thermique d'un initiateur de radicaux, l'étude est rendue difficile par suite de l'existence de deux mécanismes :

- La décomposition de l'hydroperoxyde par coupure homolytique,
- La décomposition induite provenant de l'attaque de l'hydroperoxyde par les radicaux libres.

Le peroxalate de ditertiobutyle (P.O.D.B) a été préparé et sa décomposition a été étudiée par BARTLETT et coll. (11, 12). A 45° C, dans un solvant tel que le benzène, le P.O.D.B. a une durée de vie de 45 minutes.

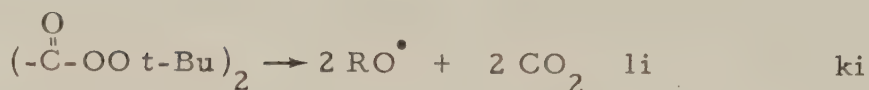
L'étude de la décomposition induite de l'hydroperoxyde de t-butyle, à des températures telles que la décomposition thermique est négligeable, a été entreprise par HIATT (13). A 45° C. l'hydroperoxyde de t-butyle est stable indéfiniment. En présence du peroxalate, à cette température, l'hydroperoxyde de t-butyle (H.P. t-Bu), subit l'attaque des radicaux $t\text{-BuO}^\bullet$.

Le schéma réactionnel suivant est proposé, avec

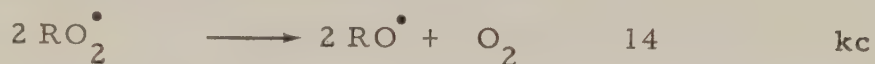
R = t-Bu

, (P) = (P.O.D.B.)

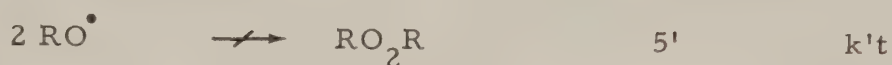
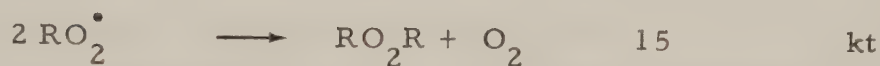
Initiation



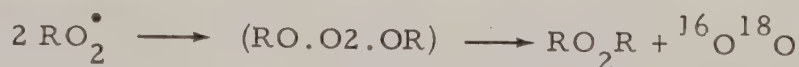
Propagation



Terminaison



La réaction 5' d'après BARTLETT (14) est très peu probable, rappelons que lors de l'oxydation du cumène par l' $^{16}\text{O}_2$, avec un certain pourcentage de l' $^{18}\text{O}_2$, l'auteur avait constaté dans le spectre de masse de l'oxygène quittant le réacteur, la molécule $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Ce qui l'avait amené à proposer l'étape de terminaison suivante :



Sans tenir compte de la réaction 5' R. HIATT (13) obtient une loi cinétique simple pour la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde en envisageant les équations 1i, 12, 14, 15.

$$(I) \quad -d(\text{ROOH})/dt = k_a (\text{RO}^\bullet) (\text{ROOH})$$

En appliquant l'hypothèse des états quasi stationnaires aux radicaux $\text{RO}^\bullet$ et $\text{RO}_2^\bullet$, on a :

$$(II) \quad d(\text{RO}^\bullet)/dt = 2 k_i (P) - k_a (\text{RO}^\bullet) (\text{ROOH}) + 2 k_c (\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0$$

$$(III) \quad d(\text{RO}_2^\bullet)/dt = k_a (\text{RO}^\bullet) (\text{ROOH}) - 2 k_c (\text{RO}_2^\bullet)^2 - 2 k_t (\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0$$

Ajoutons (II) à (III):

$$(\text{RO}_2^\bullet)^2 = \frac{k_i}{k_t} (P)$$

Connaissant $(\text{RO}_2^\bullet)$, il est possible de calculer $(\text{RO}^\bullet)$,
d'où :

$$(IV) \quad -d(\text{ROOH})/dt = 2 k_i (P) [1 + k_c/k_t] = V_P$$

L'expression de la vitesse d'initiation est donnée par :

$$(V) \quad V_i = 2 d(P)/dt = 2 k_i (P)$$

D'où l'expression de la longueur de chaîne cinétique,
qui ne dépend pas de la concentration de l'hydroperoxyde et de l'initiateur.

$$l.c. = V_P / V_i = d(\text{ROOH}) / 2 d(P) = 1 + k_c/k_t$$

Les résultats expérimentaux montrent que la longueur de la chaîne cinétique lors de la décomposition induite de l'hydroperoxyde de t-butyle par le P.O.D.B. à 45° C (13), et par le peroxyde de t-butyle à 100° C (2) varie respectivement de 15 à 30. HIATT prouve que la longueur de chaîne dépend de la viscosité mais qu'elle est indépendante de la concentration de l'hydroperoxyde et de l'initiateur.

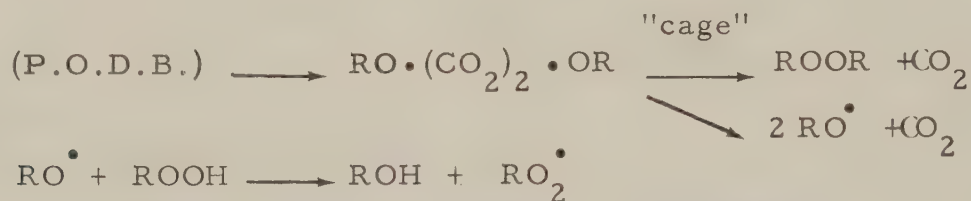
Par contre en envisageant l'étape de terminaison 5', la loi cinétique obtenue est la suivante :

$$d(\text{ROOH}) / dt = k_a (V_i / k_t')^{1/2} (\text{ROOH})$$

$$l.c. = V_P / V_i = k_a (k_t' V_i)^{-1/2} (\text{ROOH})$$

La longueur de chaîne dépend de la concentration de l'hydroperoxyde, ce qui est en contradiction avec les résultats obtenus.

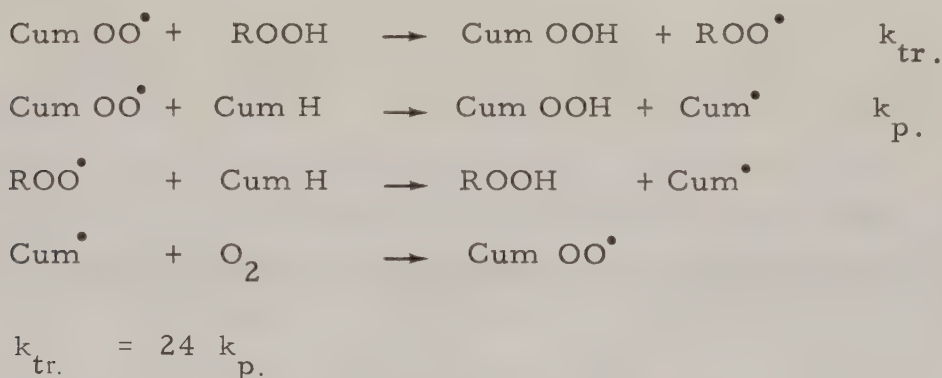
Très rapidement, les résultats de HIATT (13) furent vérifiés par d'autres auteurs, A. FACTOR (15) a étudié la décomposition induite de l'H.P.t-Bu par le P.O.D.B. marqué ^{14}C .



La mesure de la radioactivité des produits de la décomposition montre que la réaction 5' ne constitue pas une réaction importante de terminaison.

C'est à la suite de ces travaux que TRAYLOR (16), propose pour augmenter la vitesse de l'autoxydation du cumène, d'ajouter une faible quantité de l'H.P. t-Bu, ce dernier aura pour effet de diminuer la constante de vitesse de l'étape de terminaison. Le radical peroxy t-butyle se comporte comme le vecteur de la chaîne cinétique selon les réactions suivantes :

R = t-butyl, Cum = Cumyl.



De plus, la réaction de β -scission est plus aisée dans le cas du radical cumyloxy que dans le cas du radical t-Bu $\text{O} \cdot$



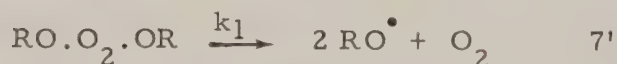
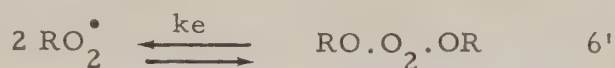
Pour éclaircir plus en détail, la nature de l'étape de terminaison 15, proposé par HIATT, THOMAS (17) a étudié par résonance paramagnétique électronique, la cinétique de disparition des

radicaux peroxy alcoyle.

$1/(\text{RO}_2^\bullet) = f(t)$ est une droite. Ce qui confirme une loi cinétique du deuxième ordre.

$$d(\text{RO}_2^\bullet)/dt = 2k(\text{RO}_2^\bullet)^2$$

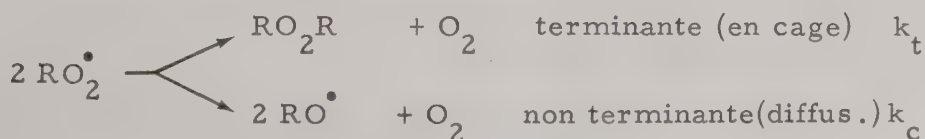
Pour des concentrations plus importantes en radicaux $\text{RO}_2^\bullet$, la loi cinétique n'est plus du deuxième ordre. En admettant que les radicaux $\text{RO}_2^\bullet$ sont en équilibre avec une molécule du tétraoxyde :



La loi cinétique calculée d'après les équations 6' et 7' est en accord avec les résultats expérimentaux.

La molécule du tétraoxyde a été isolée (18, 25) à -78°C . Elle se décompose entre -30 et 0°C , en des quantités équivalentes d'oxygène et de radicaux $t\text{-BuO}^\bullet$ des confirmations de l'existence de cette molécule ont été apportées par INGOLD (19) ; ses domaines de stabilité, ainsi que l'enthalpie de sa formation ont été calculées par BARTLETT (20).

- La longueur de la chaîne cinétique diminue quand la viscosité du milieu croît (2). Dans un solvant tel que le Nujol à 35°C en présence du P.O.D.B. on ne constate aucune décomposition de l'H.P.t-Bu. Ce résultat est partiellement dû à l'attaque du Nujol par les radicaux $t\text{-BuO}^\bullet$, et surtout, à l'effet de la viscosité élevée du Nujol. En d'autre terme, la viscosité intervient dans l'étape terminante et non terminante, en favorisant cette dernière.



- Cas des hydroperoxydes primaires et secondaires.

Dans le cas des hydroperoxydes secondaires et primaires (21) :

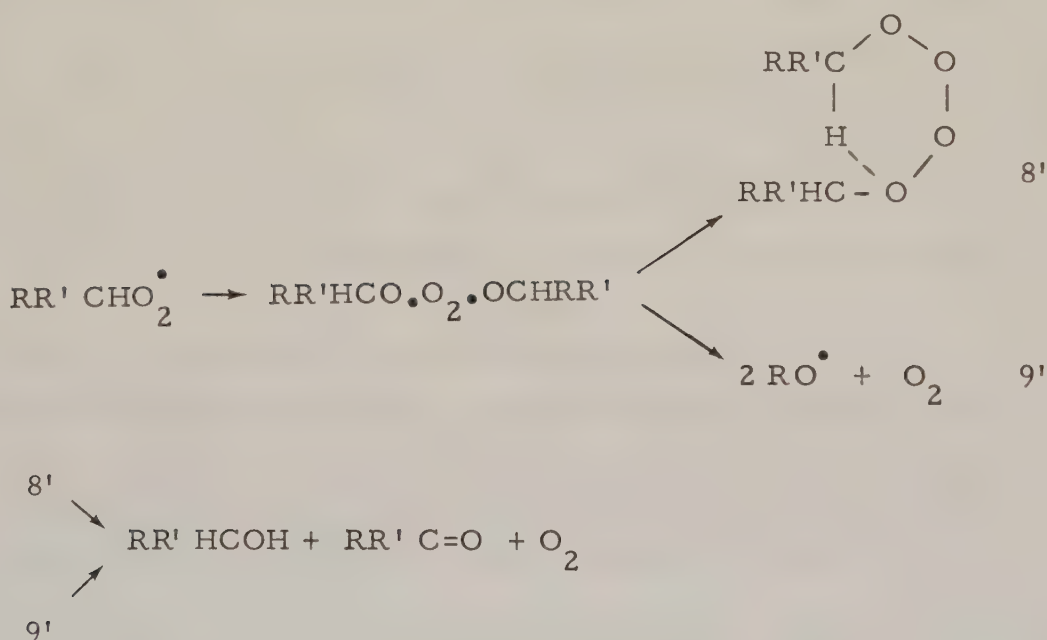
. la longueur de la chaîne cinétique est voisine de l'unité

$$d(\text{ROOH}) / 2 d(\text{initiateur}) \simeq 1$$

donc pas de décomposition induite.

. le rapport de la concentration de l'alcool sur celle de la cétone correspondante est peu différente de 1.

Pour expliquer leur formation, on a proposé les équations 8' et 9' (23).



L'équation 14 (la formation des radicaux alcoyle à partir des radicaux peroxyalcoyle est particulière aux hydroperoxydes tertiaires.

INGOLD et coll. (24) dans une série d'articles sur la détermination de la constante absolue de la vitesse d'autoxydation des hydrocarbures, consacrent un article à la décomposition des hydroperoxydes tertiaires induite par un initiateur. L'initiateur utilisé est l'hyponitrite de t-butyle (26).

Comme précédemment, la vitesse de disparition de l'hydroperoxyde est donnée par l'équation(IV). p₁₃₅ .

B - ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE L'H.P.M.P.B.
INDUITE PAR LES INITIATEURS.

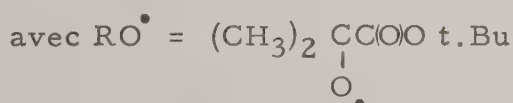
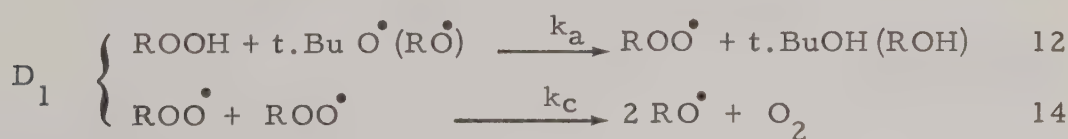
Nous avons étudié la décomposition radicalairement induite de l'H.P.M.P.B. dans le benzène dont nous avons montré qu'il est un solvant inerte dans les conditions expérimentales.

Le mode opératoire est celui décrit par R. HIATT (13) et K.U. INGOLD (24). A une solution de l'H.P.M.P.B. de concentration connue, on ajoute un initiateur susceptible de générer des radicaux alcoyle à une température où l'H.P.M.P.B. est thermiquement stable. Les radicaux formés par l'initiateur doivent être actifs en absence d'oxygène. C'est ainsi que, comme R. HIATT (2), nous avons constaté que le radical $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{CN}$ provenant de la décomposition de l'azo di-iso butyronitrile n'attaque pas efficacement l'hydroperoxyde. La concentration totale de l'initiateur et de l'H.P.M.P.B. est dosée par iodométrie, connaissant la valeur de la constante de vitesse de décomposition de l'initiateur on peut évaluer sa concentration à chaque instant. Le peroxyde (ROOR) formé lors de l'étape de terminaison ne sera pas dosé dans les conditions d'analyse.

Nous avons étudié la décomposition induite de l'H.P.M.P.B. par deux initiateurs :

- Le peroxalate de di t-butyle
- Le peroxyde de t-butyle

Le schéma de la décomposition induite de l'H.P.M.P.B. (ROOH) sera :



Dans ce schéma, nous n'avons pas tenu compte de la réaction de β -scission des radicaux alcoxy $\text{RO}^\bullet$. A partir de ces quatre équations, on déduit l'expression de la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde.

$$(VI) \quad V_p = -d(\text{ROOH})/dt = 2 k_i (I) (1 + k_c/k_t)$$

$$(VII) \quad V_i = 2 k_i (I)$$

$$l.c. = V_p/V_i = 1 + k_c/k_t$$

or :

$$(VIII) \quad (I) = (I)_0 \exp. (-k_i t)$$

Intégrons l'équation [VI]

$$\begin{aligned} & (\text{ROOH})_t \\ & - \int_{(\text{ROOH})_0}^{} d(\text{ROOH}) = \int_0^t 2 k_i (I)_0 (1 + k_c/k_t) \exp. (-k_i t) dt \end{aligned}$$

$$(\text{ROOH}) = 2 (I)_0 (1 + k_c/k_t) \left[-1 + \exp. (-k_i t) \right] + (\text{ROOH})_0$$

Si on trace $(\text{ROOH}) = f[\exp. (-k_i t)]$, on doit obtenir une droite dont la pente est égale à $2 (I)_0 \cdot (1 - k_c/k_t)$, connaissant $(I)_0$ on peut calculer la longueur de chaîne cinétique $(1 + k_c/k_t)$.

Considérant que $V_p \gg V_i$, R. HIATT (3) obtient l'équation suivante ($k_c/k_t \gg 1$) :

$$(\text{ROOH}) = 2 (k_c/k_t) (I)_0 \exp. (-k_i t) + (\text{ROOH})_0$$

Ceci nous semble inexact car au temps $t=0$ (ROOH) n'est pas égale à $(\text{ROOH})_0$.

1 - Décomposition induite de l'H.P.M.P.B., initiée par le peroxalate de di t-butyle.

Les conditions opératoires ainsi que les longueurs de chaîne calculées sont présentées dans le tableau 8

Tableau 8.

Exp. n°.	Solvant	T °C	(ROOH) m./ l.	(P.O.D.B.) m./ l.	l.c. = $1 + k_c/k_t$	$k_i \cdot 10^4$ sec ⁻¹
3i	Pentane	36	0.10	0.01	4	0.68
5i	Benzène	43	0.10	0.01	2	2
13i	Benzène	45	0.49	0.229	1	2.61

Décomposition de l'H.P.M.P.B. induite radicalairement

par le peroxalate de di t-butyle.

Nous avons tracé, sur la figure 8 les droites obtenues à partir de l'équation $(ROOH) = f [\exp. (-k_i t)]$. La pente permet de calculer la longueur de chaîne cinétique. On constate qu'elle est courte en comparaison de celle obtenue par R. HIATT (2, 13) pour l'hydroperoxyde de t-butyle.

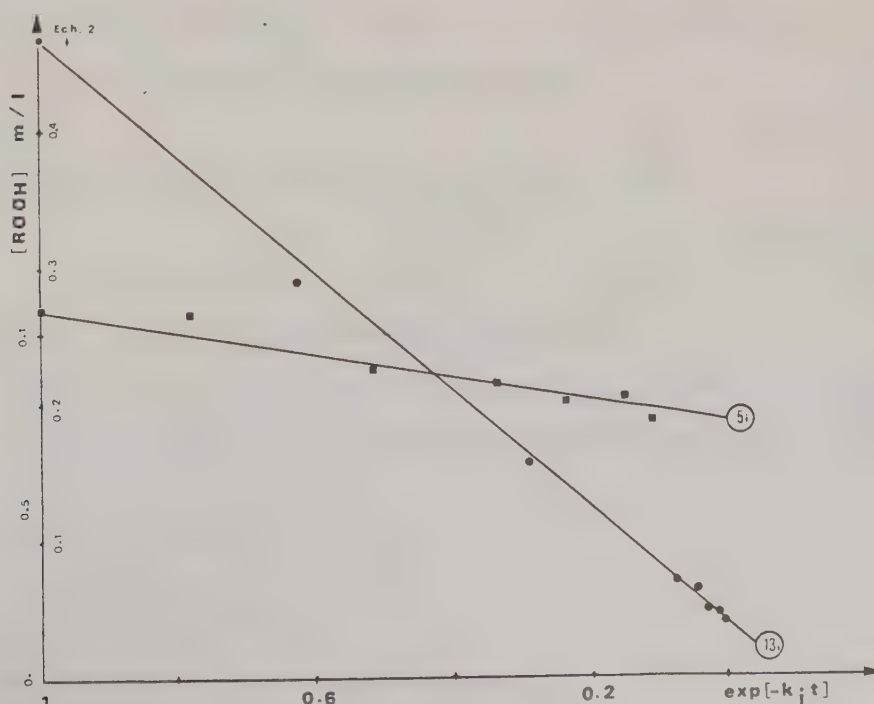


Figure 8.

2 - Décomposition induite de l'H.P.M.P.B., initiée par le peroxyde de t-butyle.

Nous avons étudié la décomposition radicalairement induite de l'hydroperoxyde à 100° C dans le benzène, en l'absence d'oxygène. L'initiateur choisi a une durée de vie de 218 heures à cette température dans le benzène.

Le tableau 9 résume les conditions opératoires ainsi que les longueurs de chaîne obtenues, en traçant les courbes $(ROOH) = f [\exp (-k_i t)]$, fig. 9a.

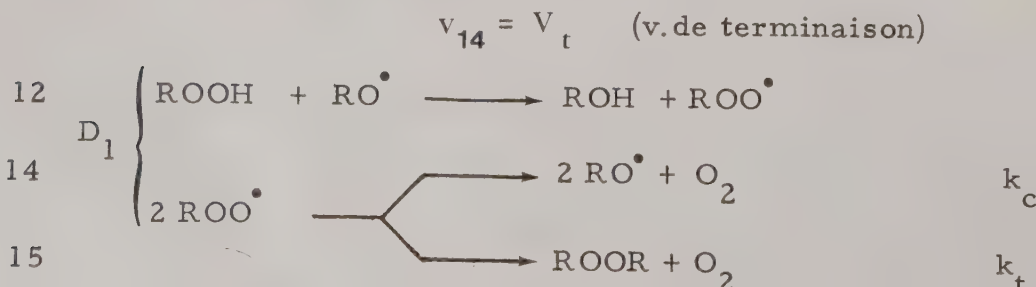
Tableau 9.

Exp. n°	T °C	$k_i \cdot 10^{+7} \text{ sec}^{-1}$	(ROOH) m./l.	(t-Bu ₂ O ₂) m./l.	l.c. = $\frac{1}{1 + k_c/k_t}$
9i	100	8.8	0.197	0.251	1.8 2
10i	"	"	0.487	0.251	1.8 "
12i	"	"	0.481	0.277	1.9 "
11i	"	"	0.493	0.257	2.4 "

Décomposition de l'H.P.M.P.B. induite radicalairement par le peroxyde de t-butyle.

De même que précédemment, on remarque que les longueurs de chaîne cinétique sont courtes.

Le fait que la longueur de chaîne $\simeq 2$ montre que $k_c \simeq k_t$, excepté dans le cas du pentane (exp. n° 3 i) où la longueur de chaîne est égale à 4 ; par conséquent :



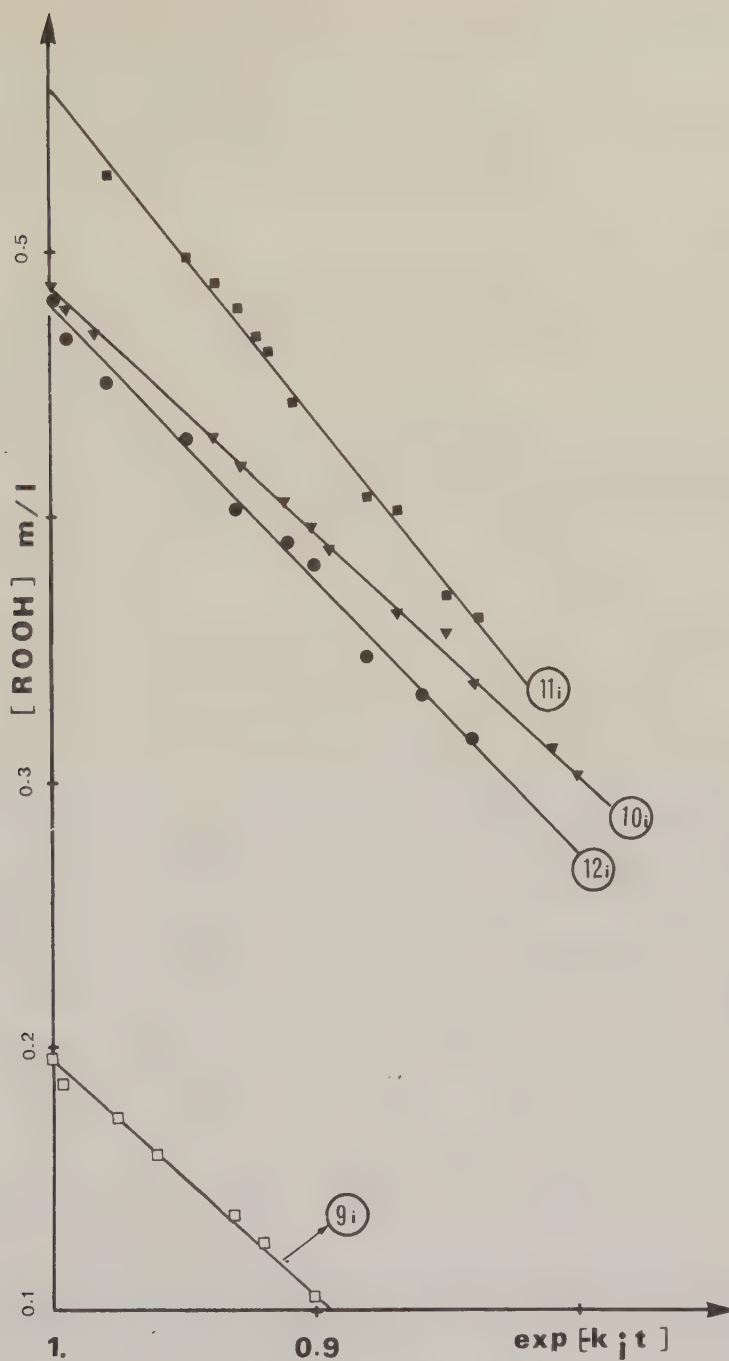


Figure 9a .

La vitesse de l'étape de propagation (D_1) est la vitesse de la réaction la plus lente - réaction 12 et 14 - .

Deux cas limites sont possibles :

1°) $v_{14} < v_{12}$ donc la vitesse de propagation V_p est :

$$V_p = v_{14} = V_t \quad \text{or} \quad V_t = V_i$$

donc $V_p = V_i$ (v. d'initiation).

$$2^{\circ}) \quad v_{12} < v_{14}$$

$$V_p = v_{12} < v_{14} = V_t$$

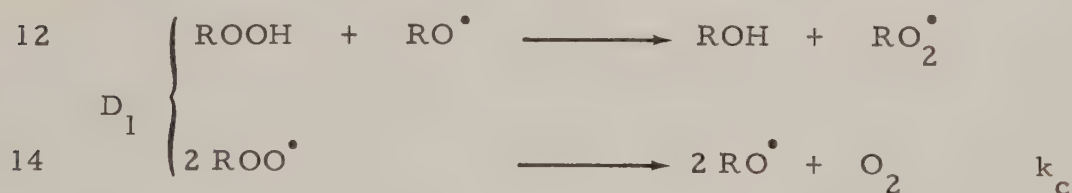
$$\text{d'où} \quad V_p < V_i$$

$$\text{Dans les deux cas :} \quad V_p \lesssim V_i$$

donc, la contribution de l'étape de propagation D_1 , à la décomposition de l'hydroperoxyde, est du même ordre de grandeur que la vitesse de décomposition de l'initiateur.

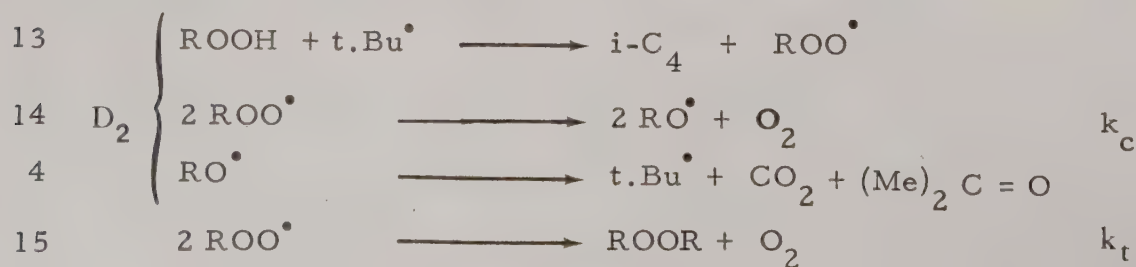
C - CONCLUSION.

Etant donné que la longueur de chaîne cinétique est peu différentes de 2, on peut penser que la participation de l'étape de propagation D_1 à la décomposition de l'hydroperoxyde est du même ordre de grandeur que la vitesse de décomposition de l'initiateur.



Par conséquent, lors de l'étude de la décomposition thermique de l'hydroperoxyde, la contribution de l'étape de propagation D_1 à la décomposition de l'hydroperoxyde sera du même ordre de grandeur que la vitesse d'initiation de l'hydroperoxyde. Celle-ci étant négligeable, par la suite on ne tiendra pas compte de la réaction 12.

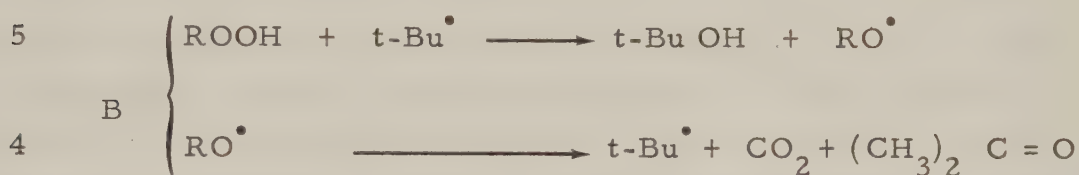
D'autre part, le radical $\text{RO}^\bullet$ peut subir la réaction de β -scission et donner naissance au radical $t\text{-Bu}^\bullet$ (réaction 4). Le radical ainsi formé peut décomposer l'hydroperoxyde suivant les réactions de propagation 13, 14 et 4 - D_2 - .



La réaction de terminaison 15 est la même dans les deux cas ; si l'étape de propagation D_2 intervient dans la décomposition induite, sa contribution sera du même ordre de grandeur que la vitesse de décomposition de l'initiateur.

- Suivant le même raisonnement que dans le cas précédent ; on ne tiendra pas compte de la réaction 13 lors de l'étude de la décomposition thermique.

Enfin, le radical $t\text{-Bu}^\bullet$ peut décomposer l'hydroperoxyde suivant l'étape de propagation B



L'étude de la décomposition thermique de l'H.P.M. P.B. dans le benzène (chap. III, 1ère partie) montre que l'importance de la décomposition induite est négligeable pour $T \leq 100^\circ \text{C}$. Donc, l'étape de propagation B n'intervient pas lors de la décomposition induite de l'hydroperoxyde dans le benzène.

D - PARTIE EXPERIMENTALE.

1 - Préparation du peroxalate de di t-butyle (11).

Cette synthèse se fait en trois étapes :

- Préparation du chlorure d'oxalyle (28).

A 45 g (0,5 mole) d'acide oxalique anhydre préparé par distillation azéotropique de $(-\text{COOH})_2$, $2 \text{H}_2\text{O}$ et CCl_4 , on a ajouté 208 g (1 mole) de pentachlorure de phosphore. Le mélange des deux solides est agité et chauffé légèrement, l'acide chlorhydrique se dégage le mélange devient pâteux puis liquide. Nous avons continué d'agiter le mélange pendant plus de 24 heures, puis distillé. La fraction qui bout entre $64 - 66^\circ \text{C}$ est recueillie, $m = 32 \text{ g}$, $R = 50 \%$ $n_D^{25} = 1,430$
 $n_D^{13} = 1.4340$ (28).

- Préparation de l'hydroperoxyde de t-butyle.

C'est un produit commercial (Fluka), nous l'avons préparé également suivant la méthode décrite par V. KARNOJITZKI (10) (voir p. 32) Sa pureté dans les deux cas a été contrôlée par c.g.l. et par iodométrie.

- Préparation du peroxalate de di-t-butyle.

Le dichlorure d'oxalyle (3,2 g = 0,025 mole) dans 25 cc de pentane anhydre est ajouté goutte à goutte à une solution agitée et froide contenant 4 g de pyridine et 4,5 g (0,05 mole) d'hydroperoxyde de t-butyle dans 50 cc de pentane. La température doit être maintenue entre 0 et 8° C. Le pentane est distillé sur sodium avant utilisation et la pyridine, après un reflux sur baryte est distillée; on la conserve sur de la soude en pastilles. Le mélange est abandonné pour qu'il revienne à la température ambiante, on filtre, le chlorhydrate de pyridine est lavé au pentane. Les filtrats combinés sont refroidis à -60° C, le perester précipite, on filtre. Le perester est de nouveau dissout dans la quantité minimum de pentane, on refroidit à -25° C, sans agiter, des cristaux longs et clairs de perester se forment, on filtre. Il est conservé à -15° C $m = 3,5$ g $R = 62\%$ $F^\circ = 51 \pm 0,5^\circ$ C. Pour éviter les explosions lors de manipulation du perester, il est préférable de laisser les cristaux légèrement imprégnés de solvant.

Microanalyse :

	% Cal	% trouv.
C	51.27	51.37
H	7.74	7.65

2 - Etude cinétique, mode opératoire.

Voir chapitre III, 1ère partie, F.

TROISIEME PARTIE :

DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'HYDROPEROXY-2
METHYL-2 PROPIONATE DE T-BUTYLE (H.P.M.P.B.), DANS
LES ALCOOLS PRIMAIRES, SECONDAIRES ET L'ISOBUTYRATE DE
T-BUTYLE.

- O -

Si la décomposition des peroxydes et des peranhydrides dans les alcools a été bien étudiée (cf. Chap. II, 1ère partie - B.3) par contre, il n'en est pas de même en ce qui concerne les hydroperoxydes dans ces solvants. Ce travail a consisté d'une part à l'élucidation du mécanisme de la décomposition de l'H.P.M.P.B. et d'autre part à l'identification des produits obtenus.

A - INFLUENCE DES INHIBITEURS.

Afin de pouvoir déterminer si la réaction est de type radicalaire ou ionique, nous avons utilisé des inhibiteurs.

L'addition de styrène et de N-phénylnaphtylamine-1 (55) à une solution d'hydroperoxyde, diminue la constante de vitesse apparente de premier ordre dans le rapport huit à vingt selon les cas (tableau 10) (fig. 10 et 10 a).

Tableau 10.

exp. n°	Solvant	mole / litre		k 10 ⁴ sec. ⁻¹	k/k _{Inhib.}
		(R O O H)	Inhibiteur		
40	Butanol - 2	0.1	-	3.2	-
41	"	0.1	(a) 0.1	0.39	8
50	Cyclohexanol	0.1	-	5.4	-
I	"	0.1	(b) 0.1	0.32	17
II	"	0.1	(b) 0.1	0.32	17
III	"	0.1	(c) 0.1+0.1	0.25	21
IV	"	0.1	(d) 0.1	0.76	7

a) Styrène b) N-phénylnaphtylamine-1
c) Styrène + N-phénylnaphtylamine-1 d) Hydroquinone.

Décomposition inhibée de l'H.P.M.P.B. à 125° C.

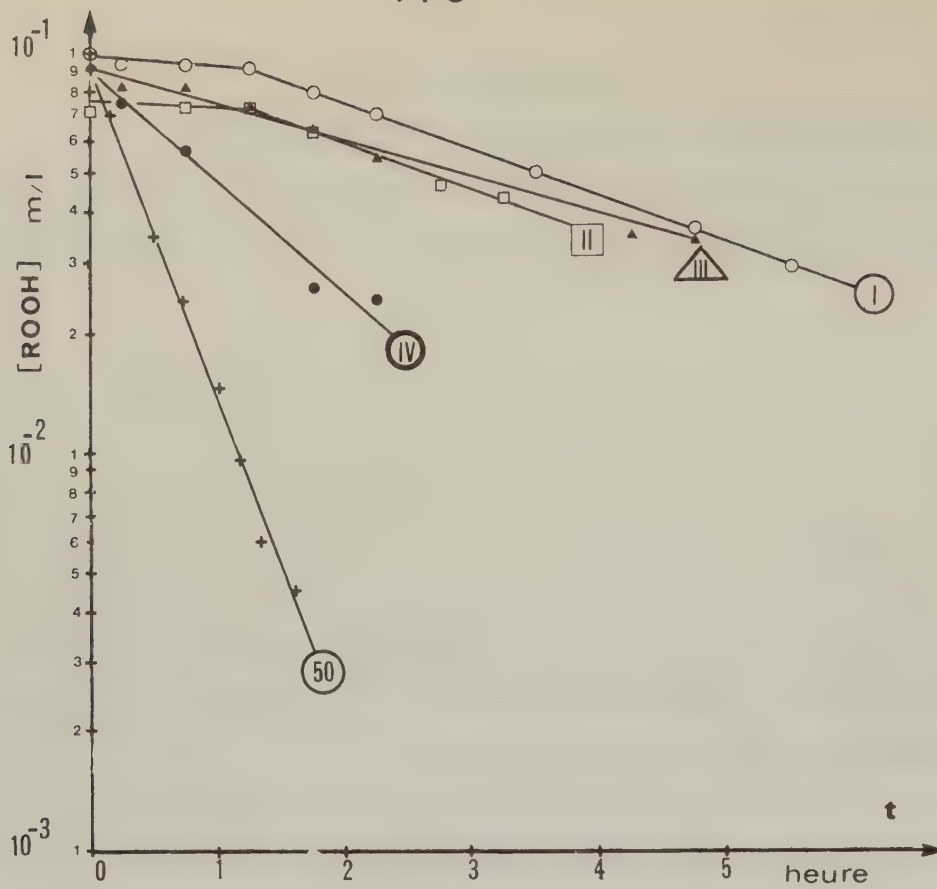


Figure 10.

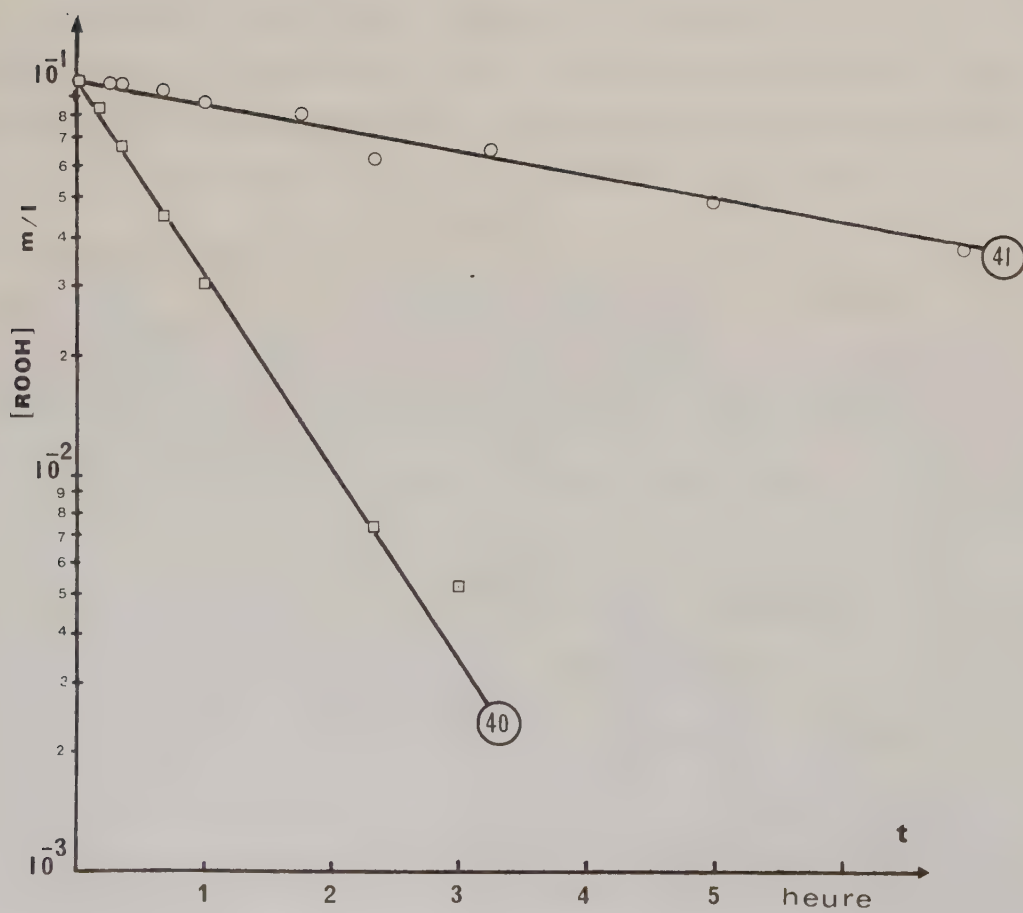


Figure 10 a.

Il faut pouvoir arrêter complètement la réaction de décomposition induite et, à ce moment là, la constante de vitesse k obtenue, ne correspondra qu'à la décomposition purement unimoléculaire.*

De l'examen des courbes I, II et 50 on peut déduire facilement que la période d'inhibition totale correspond à 3,5 fois le temps de demi vie de l'H.P.M.P.B. à 125° C.

Ces résultats permettent de conclure que la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools secondaires se fait suivant une réaction en chaîne, résultats en bon accord avec les travaux de OGIBIN (31). L'augmentation de k peut s'expliquer par une diminution de " l'efficacité " de l'inhibiteur vis-à-vis des radicaux.

La comparaison des courbes I et II d'une part, III d'autre part, montre que le mélange styrène + N-phénylnaphtylamine-1 est un inhibiteur moins efficace que le N-phénylnaphtylamine-1 seul. En effet, le styrène peut également induire la décomposition (cf. Chap. II, 1ère partie - B).

B - ANALYSE DES PRODUITS DE LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L' H.P.M.P.B.

Notre travail a tout d'abord consisté en une analyse qualitative et quantitative des produits de décomposition de l'H.P.M.P.B.. Ces déterminations ont été effectuées en utilisant une série d'alcools comme solvant à différentes températures.

1 - Analyse de la phase gazeuse.

Le volume total de gaz a été mesuré par un système de vase de Mariotte dans le cas où nous effectuons la décomposition dans un ballon, sous atmosphère d'azote. Par contre, lorsqu'on opère en ampoules scellées, l'analyse de la phase gazeuse n'a pu être effectuée.

* Vérification effectuée sur la suggestion de N.M.EMANUEL lors de sa visite à l'Institut le 13 Octobre 1972.

a) Analyse de la phase gazeuse par chromatographie gaz-liquide
(c. g. l.).

De l'analyse effectuée sur deux colonnes différentes (cf. partie expérimentale, paragraphe F), il ressort que la phase gazeuse est constituée par du gaz carbonique, de l'i-butane, de l'i-butène et éventuellement de traces d'oxygène. Il est difficile de préciser la quantité d'oxygène car nous n'avons jamais pu l'éliminer complètement.

Le tableau 11 résume le pourcentage en volume des constituants de la phase gazeuse en tenant compte de la réponse thermique du catharomètre. Les résultats sont exprimés en pourcentage molaire.

D'après ce tableau, la composition de la phase gazeuse lors de la décomposition de l'H.P.M.P.B. est en moyenne de 85 % en gaz carbonique, 14,5 % d'i-butane et 0,5 % d'i-butène.

A partir de ces valeurs, nous avons déterminé le nombre de moles de gaz carbonique formés au cours de la décomposition d'une mole d'H.P.M.P.B. (tableau 12).

Le nombre de moles d'i-butane et d'i-butène obtenus lors de la décomposition d'une mole de l'H.P.M.P.B. (tableau 12 bis) peut être de même calculé.

b) Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.*

Les résultats obtenus par cette méthode sont comparables à ceux obtenus par c. g. l. dans le cas du gaz carbonique et de l'isobutane. Par contre, la quantité de l'isobutène est supérieure car celui-ci peut provenir de l'isobutane lors de l'analyse spectrale (tableau 13).

* Je remercie G. SALMONA qui a réalisé l'analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.

Tableau 11.

Solvant	exp. n°	T ° C	(R O O H) m./l.		V ^a cc totale	% volume		
			Initiale	Finale		C O ₂	i-C ₄	i-C ₄ ⁻
n-Pentanol	69	110	0.097	0.018	53	93.4	6.	0.6
i-Butanol	77	86	0.100	0.031	33	89.2	10.3	0.5
"	78	100	0.101	0.017	55	89.	10.4	0.6
"	71	107	0.087	0.024	55	90.4	8.8	0.8
Ø-C H ₂ OH	61	115	0.452	0.042	200	76.	23.	1.
"	60	115	0.106	0.013	50	73.	26.4	0.6
"	59	130.4	0.103	0.004	50	69.8	29.0	1.2
Ø-CH(Me) CH ₂ OH	64	115.	0.198	0.049	93			
Butanol - 2	75	89.	0.096	0.026	-	91.	8.9	0.1
"	76	86.	0.106	0.030	39	88.7	11.1	0.2
(Me) ₂ CH COO tBu	80	119.	0.110	0.046	43	75.2	24.2	0.6
"	81	112.	0.106	0.033	44	72.5	26.8	0.7
"	79	100.	0.100	0.026	43	71.8	22.7	0.5

a) A la température ambiante 22° C, sous une atmosphère.

Pourcentage en volume des constituants de la phase gazeuse

dosage par c. g. l.

Tableau 12.

Solvant	exp. n°	T ° C	(R O O H) m/l (a)	V _{CO₂} cc		$\frac{n \text{ CO}_2 = V_{\text{CO}_2}(\text{trouvé})}{V_{\text{CO}_2}(\text{calculé})}$
				trouvé (b)	calculé (c)	
n- Pentanol	69	110	0.079	44.5	48	0.91
i-Butanol	77	86	0.069	29.5	41.5	0.71
"	78	100	0.084	49.	50.	0.98
ϕ -CH ₂ -OH	61	115	0.410	153.	246.	0.62
"	60	115	0.093	36.5	55.	0.66
Butanol -2	76	86	0.076	35.	45.5	0.77
(Me)CHCOO-tBu	80	119	0.064	32	38.5	0.83
"	81	112	0.073	32.	42.	0.76
"	79	100	0.074	31.	43.	0.72

a) (ROOH) = (ROOH) initiale - (ROOH) finale mole/litre, H.P.M.P.B. décomposé.

b) $V \text{ CO}_2 (\text{trouvé}) = V \text{ total  } \times \% \text{ CO}_2 \text{ cc}$

c) $V \text{ CO}_2 (\text{calculé})$ est le volume de CO_2 formé par la décomposition de (ROOH) $\times 25/1.000$ moles de l'hydroperoxyde à 293° K sous une atm. de pression, en supposant que la décomposition d'une mole de l'hydroperoxyde donne une mole de CO_2 $V \text{ CO}_2 (\text{calculé}) = (\text{ROOH}) (25/1000) \times 22.4 \times 10^3 (293/273) \text{ cc}$, volume de mélange = $V \text{ solvant} + V (\text{ROOH}) = 25 \text{ cc}$.

d) Nombre de moles de gaz carbonique formés par la décomposition d'une mole de l' H.P.M.P.B., erreur $\pm 5 \%$.

Tableau 12 Bis.

Solvant	exp. n°	V _{i-C₄}		V _{i-C₄} ⁻		N _{i-C₄} ^(e)	N _{i-C₄} ^{-(f)}
		tr. _{cc} ^(a)	cal. _{cc} ^(b)	tr. _{cc} ^(c)	cal. _{cc} ^(d)		
n-Pentanol	69	3.2	48	0.32	idem.	0.07	0.007
i-Butanol	77	3.3	41.5	0.16	que (b)	0.08	0.004
"	78	6.3	50	0.33		0.12	0.007
Ø-CH ₂ -OH	61	46	246	2		0.19	0.008
"	60	13.2	36	0.3		0.36	0.008
Butanol -2	76	3.9	35	0.8		0.11	0.023
(Me) ₂ CHCOO tBu	80	10	32	0.3		0.33	0.009
"	81	12	32	0.3		0.37	0.009
"	79	10	31	0.2		0.32	0.006

$$a) V_{i-C_4} (\text{trouvé}) = V_{\text{totale}} \times \% i-C_4$$

$$b) V_{i-C_4} (\text{calculé}) = (ROOH) \times (25/1000) \times 22.4 \times 10^{+3} \times (293/273) \text{ cc}$$

c et d) Idem. que a) et b) pour l'i-butène.

e) N_{i-C₄} : Nombre de moles d'i-butane formé par la décomposition d'une mole de l'hydroperoxyde.

f) Idem. que e) pour l'i-butène, erreur $\pm 5\%$.

Tableau 13.

Solvant	T ° C	exp. n°	% mole			C O
			C O ₂	i-C ₄	i-C ₄ ⁻	
n- Heptanol	100	53	89.3	8.5	2.2	§
"	99.7	54	89.0	8.8	2.2	§
"	130	55	95.	2.8	2.2	§
n-Pentanol	119	68	80.8	16.7	2.5	§
Ø- CH ₂ - OH	115	60	87.0	8.8	4.2	§
"	115	61	84.6	13.4	2.0	§
"	130.4	59	82.3	12.0	5.7	§
i- Butanol	107	71	78.6	16.4	5.	
"	104.6	73	82.8	14.4	2.8	
Ø- CHO	125	70	87	6.6	6.4	§

§ : Trace de CO

Composition de la phase gazeuse calculée par la spectrométrie
de masse avec un potentiel d'ionisation de 12 eV.

2 - Analyse de la phase liquide.

Une quantité déterminée du dernier échantillon est réduit par le triphénylphosphine pour éliminer l'hydroperoxyde restant. Les constituants sont ensuite identifiés sur deux colonnes de polarité différente et dosés en tenant compte de la réponse thermique (cf. partie expérimentale, paragraphe F). Le tableau 14 présente les résultats obtenus.

Tableau 14.

Solvant	exp. n°	T °C	(R O O H) m./l.	mole/mole de l'hydroperoxyde décomposé				
				tBu-OH	Acetone	ROH (a)	Cétone ou Aldehyde	H ₂ O
Butanol -2	24	100	0.485	0.75	0.85	0.15	0.25 (d) 0.23 (e)	0.50
Butanol -2	25	70	0.485	0.70	0.78	0.16	0.24 (d) 0.30 (e)	-
n- Butanol	35	70	0.442	0.66	0.82	0.18	0.13 (b) 0.34 (c)	0.34
n- Butanol	34	100	0.442	0.59	0.71	0.23	0.12 (b) 0.41 (c)	0.16

a) ROH : Hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle.

b) N-Butanal, valeur expérimentale.

c) " , valeur calculée : (1.00 - n (t.Bu OH)

d) Butanone-2, valeur expérimentale.

e) " , valeur calculée.

Analyse de la phase liquide exprimée en mole/mole
de l'hydroperoxyde décomposé.

3 - Remarques sur le bilan analytique, comparaison
des résultats.

On constate :

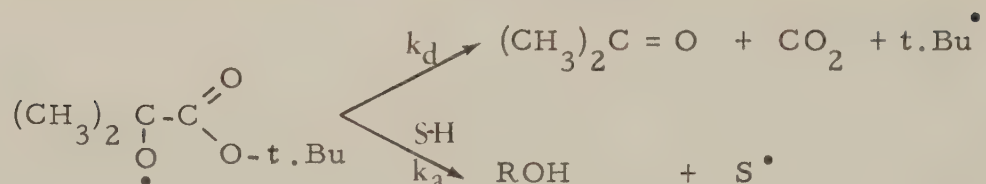
1°) Que l'oxydation d'un alcool conduit soit à un aldéhyde, soit à une cétone,

2°) La quantité de cétone obtenue est plus importante que celle de l'aldéhyde qui réagit comme nous le verrons ultérieurement.

On peut constater que la somme :

$N(\text{ROH}) + N(\text{Acétone})$ est peut différente de 1 aux erreurs de dosages près. L'acétone provient de la réaction de β -scission des radicaux carbotertiobutoxy isopropoxyl et l'alcool de l'arrachement

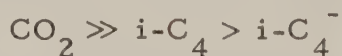
d'un hydrogène du solvant par le radical $\text{RO}^\bullet$.



Ce mécanisme implique que la quantité d'acétone soit la même que celle du gaz carbonique, ce qui est vérifié expérimentalement aux erreurs de dosage (tableaux 12 et 14).

4 - Conclusion.

Nous avons montré que l'H.P.M.P.B. par décomposition thermique conduit d'une part à un mélange de gaz :



et d'autre part, à un mélange de dérivés carbonylés et d'alcool :



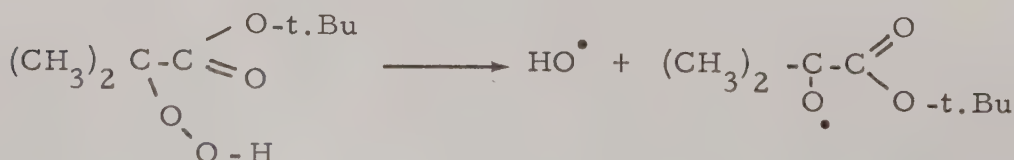
De plus, suivant que le solvant sera un alcool primaire ou secondaire on obtiendra un aldéhyde ou une cétone.

C - DIFFERENTES ETAPES DE DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXY-2 METHYL-2 PROPIONATE DE T-BUTYLE.

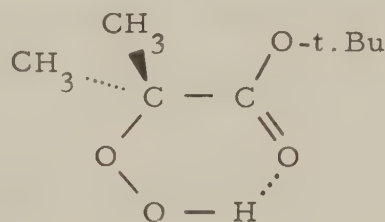
Nous allons étudier successivement les différentes étapes de ces réactions de décomposition.

1 - Etape d'initiation.

Dans une première étape, on peut considérer que l'on a une rupture homolytique de la liaison peroxydique.



En outre, par I.R. on constate la formation de liaisons hydrogènes intramoléculaires (cf. Chap. I)



L'existence de telles associations défavorisent également la décomposition homolytique de l'hydroperoxyde selon ce processus. Ceci est en bon accord avec les travaux de R.R. HIATT et coll. (34). Par contre, un tel mécanisme a été proposé pour la décomposition des peresters (35, 36).

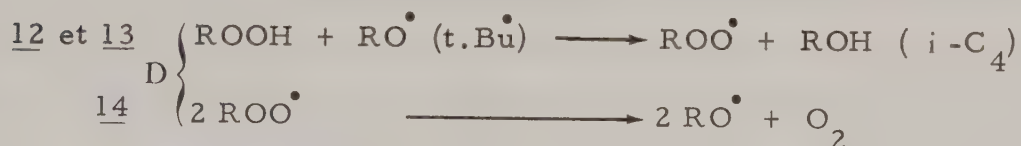
2 - Etapes de propagation .

On peut distinguer deux types de coupure :

- Coupure homolytique de la liaison (ROO-H).

Nous avons montré précédemment (cf. Chap. III, 2ème partie) que, l'étape de propagation D_1 ne participe que très faiblement à la décomposition induite de l'H.P.M.P.B., de même que l'étape de propagation D_2 .

Ces résultats sont confirmés par l'absence d'oxygène ce qui élimine les réactions 12 et 13.



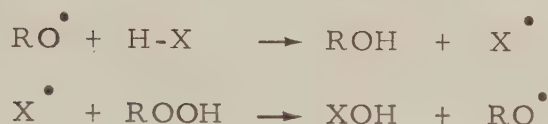
De sorte que la rupture de la liaison (ROO-H) ne peut être envisagée.

Ceci est en bon accord avec la comparaison des énergies de dissociation des liaisons (RO-OH) et (ROO-H).

$$D(\text{RO-OH}) = 44 \pm 3 \quad , \quad D(\text{ROO-H}) = 103 \text{ à } 110 \text{ kcal/mole (28)}$$

- Coupure de la liaison (RO - OH)

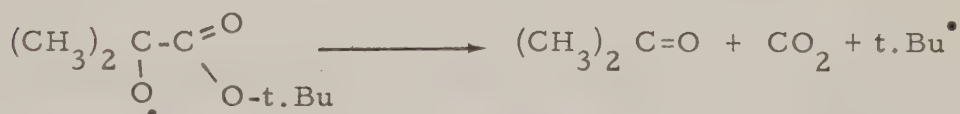
On admet que cette coupure se fait suivant le schéma général :



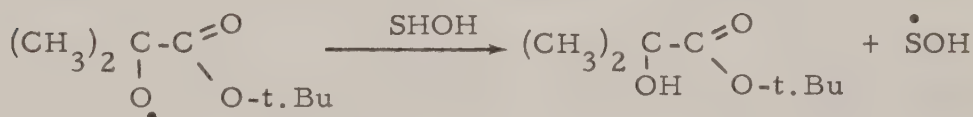
Dans ce cas, X est le vecteur de chaîne. A chaque vecteur de chaîne correspondra une ou plusieurs étapes de propagation. L'identification des vecteurs de chaîne est possible par le dosage des produits de la décomposition.

Les résultats analytiques que nous avons obtenu, ont permis de mettre en évidence deux types de réaction :

• Une réaction de β -scission



• Une réaction d'abstraction



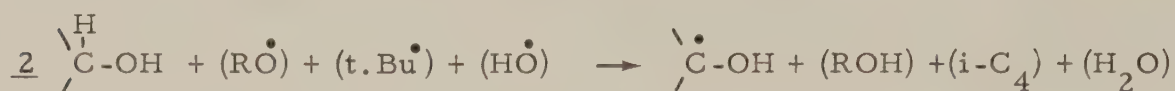
On peut donc conclure que les deux vecteurs de chaîne seront, les radicaux α -hydroxyalcoyle $\text{SOH}^\bullet$, et les radicaux t-butyle $\text{t-Bu}^\bullet$.

Nous nous sommes proposés de montrer d'une part la participation de ces vecteurs de chaîne et d'autre part d'évaluer la contribution de ces derniers à la décomposition de l'H.P.M.P.B.

a) Radical α -hydroxyalcoyle comme vecteur de chaîne, étape de propagation A.

Ces radicaux peuvent se former par arrachement de l'hydrogène en α du carbone fonctionnel d'un alcool primaire ou secondaire suivant un mécanisme de substitution homolytique bimoléculaire $\text{S}_{\text{H}}2$ (réaction 2). Les radicaux $\text{RO}^\bullet$ et $\text{t-Bu}^\bullet$ peuvent participer à

l'abstraction de l'hydrogène ; la formation de ROH (hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle) et d'isobutane en est la preuve.



La formation de ces radicaux a été montrée en R.P.E. (cf. Chapitre IV).

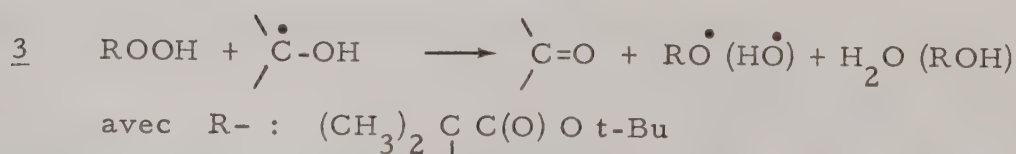
L'enthalpie standard de la réaction 2 a été calculée à partir du bilan thermodynamique (28).

	$\Delta H_{\text{réaction}}$	kcal/mole	Produits formés		
			i-butane	ROH	H ₂ O
Alcool primaire			- 1	- 12	- 29

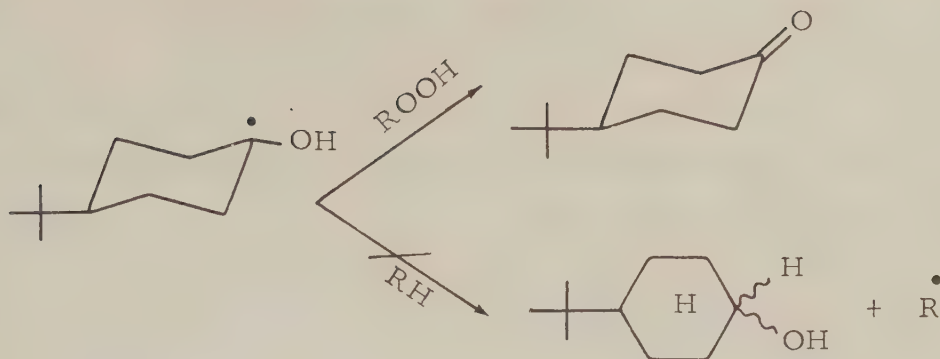
Dans les trois cas, la réaction est exothermique et l'abstraction par les radicaux hydroxy est favorisée par rapport aux radicaux RO $\cdot$ et t-Bu $\cdot$. Cependant, ces radicaux hydroxy ne sont formés que dans l'étape d'initiation leur concentration est donc faible. De sorte que seuls les radicaux alcoyle et t-butyle participeront à la réaction 2. D'autres facteurs, comme l'encombrement stérique ou la viscosité du milieu peuvent également intervenir au niveau de la diffusion des radicaux.

- Décomposition de l'H.P.M.P.B. par les radicaux α -hydroxyalcoyle, réaction 3.

Ces radicaux formés lors de la réaction 2 attaquent l'hydroperoxyde selon le schéma :



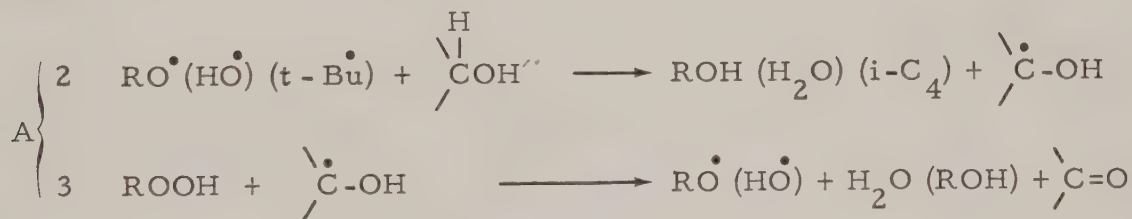
On sait, en effet, depuis les travaux de D. LEFORT et coll. (44) que l'abstraction d'un hydrogène, à partir de ce radical, n'a pas lieu.



- Pourcentage de décomposition de l'HPMPB par les radicaux α -hydroxyalcoyle.

Il se forme environ, dans le cas du butanol-2, 0,25 mole de butanone-2 par mole de l'hydroperoxyde décomposé (voir tableau 14).

Le schéma de la première étape de propagation sera donc :



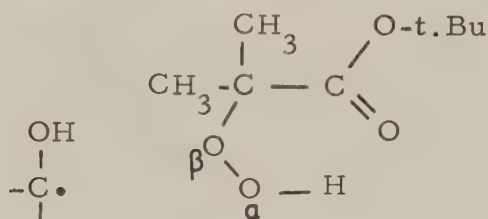
Cette première étape représente donc 25 % de l'ensemble des étapes de propagation.

- Mécanisme de la décomposition de l'H.P.M.P.B. par les radicaux α -hydroxyalcoyle.

Les deux mécanismes pouvant être envisagés sont d'une part une substitution homolytique bimoléculaire, S_H^2 et d'autre part un transfert d'hydrogène.

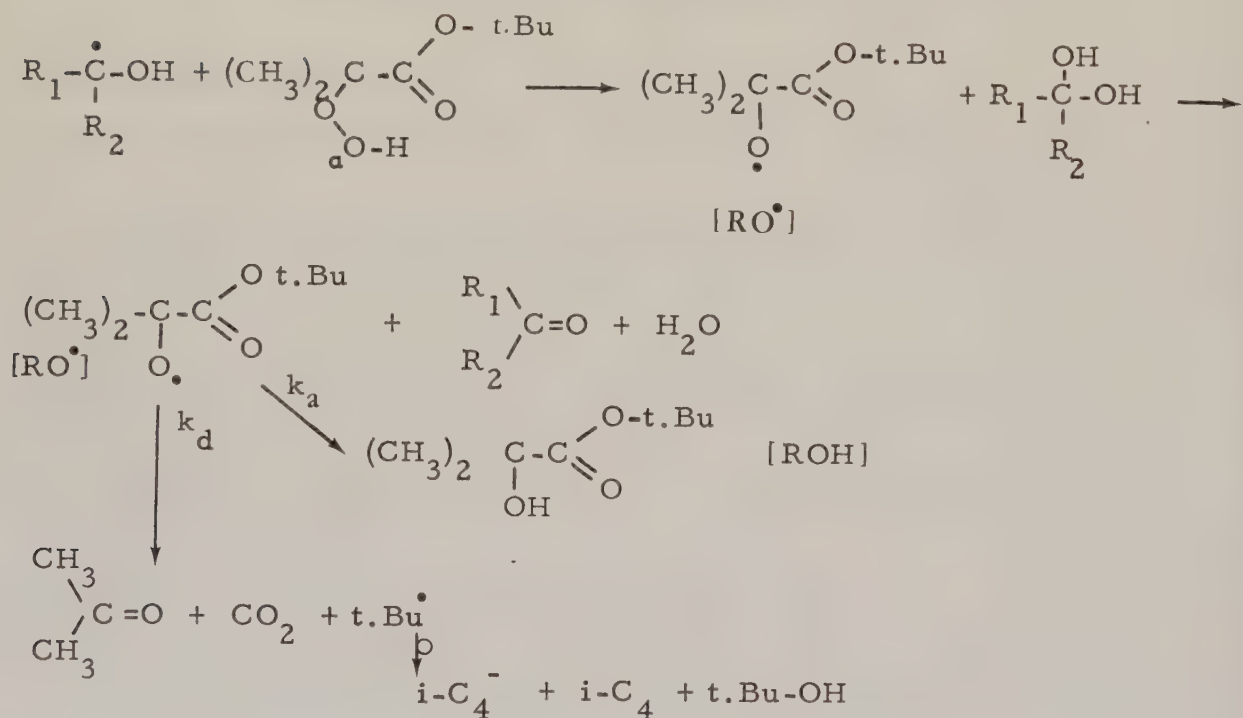
- Substitution homolytique bimoléculaire.

L'H.P.M.P.B. est attaqué par le radical α -hydroxy-alcoyle sur les sites nucléophiles. Ce radical peut attaquer soit l'oxygène en α , soit l'oxygène en β .



- S_H^2 sur la position O_a :

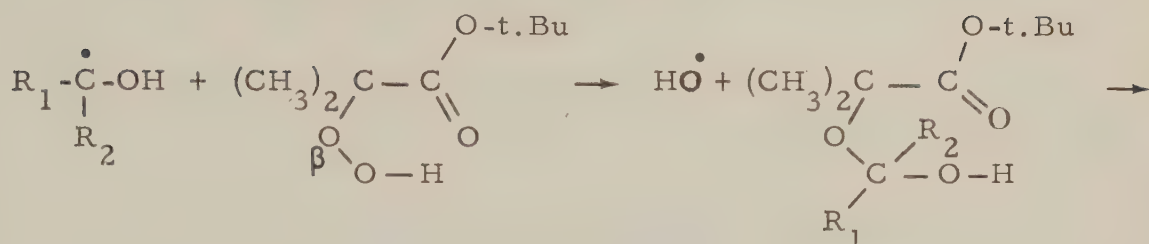
Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



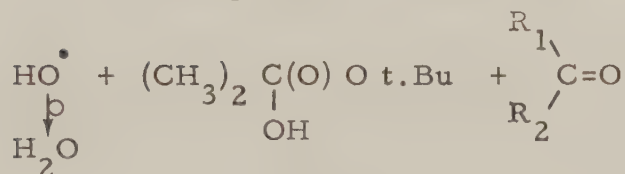
Les produits obtenus sont : la forme oxydée de l'alcool (C=O), de l'eau et le radical carbo t-butoxy isopropoxy ($\text{RO}^\bullet$) ce dernier peut subir une réaction de β -scission (k_d) et participer à une réaction d'arrachement (k_a).

- S_H2 sur la position O_β

Les réactions mises en jeu sont :

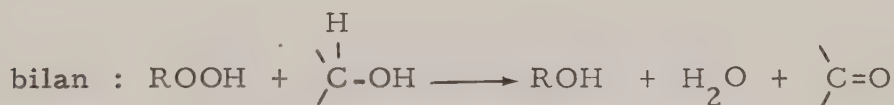
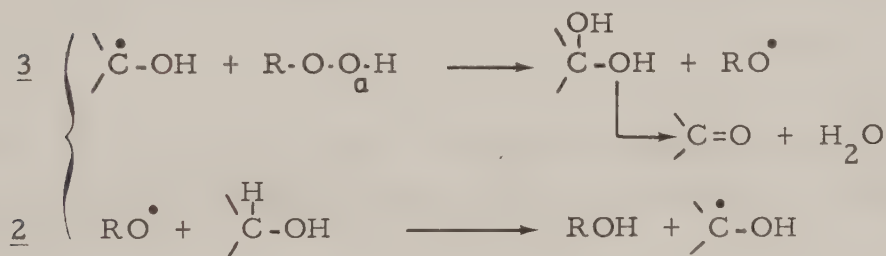


Les produits obtenus sont :

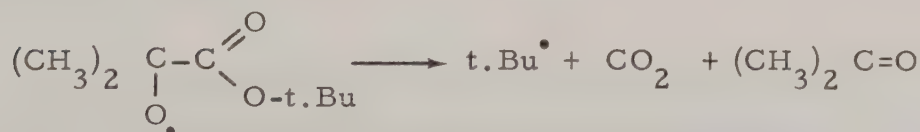


Le bilan global de la première étape de propagation, réactions 2 et 3, suivant les deux types de substitution est :

. Etape de propagation A, S_H2 sur la position O_α



Il faut tenir compte également de la réaction de β-scission du radical alcoxyle (RO[•])



. Etape de propagation A, S_H2 sur la position O_β



Quel que soit le mode de substitution envisagée, on obtient les mêmes composés. On ne peut donc déterminer, à partir de ces données, le point d'attaque du radical α -hydroxyalcoyle.

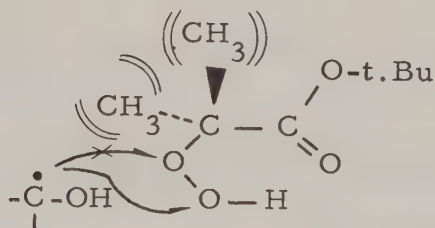
Par contre, ces deux substitutions mettent en jeu des intermédiaires différents :

- le radical $\text{HO}^\bullet$ (substitution en O_β)
- le radical $\text{RO}^\bullet$ (substitution en O_α)

La formation du t-butanol, de gaz carbonique et d'acétone (tableaux 12 et 14) ne peut s'interpréter que par l'intermédiaire du radical $\text{RO}^\bullet$ qui subirait une réaction de β -scission. Ceci nous amène donc à considérer que la substitution se fait en position O_α .

En outre, si on se réfère aux travaux de C. WALLING et coll. (41) portant sur la décomposition induite des peresters, on constate que les facteurs stériques et polaires jouent un rôle important sur le choix du site d'attaque.

On peut donc considérer, dans le cas de l'H.P.M.P.B., que la position O_β est stériquement défavorisée par rapport à la position O_α .



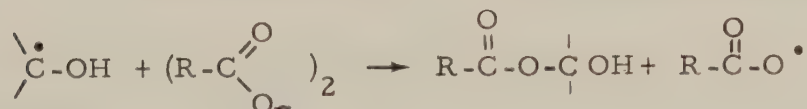
- Décomposition de l'H.P.M.P.B. par transfert de
de l'hydrogène du radical α -hydroxyalcoyle.

Ce mécanisme a été proposé par E.S. HUYSER et coll. (38, 42) pour expliquer la décomposition rapide du peroxyde de t-butyle dans les alcools primaires et secondaires.

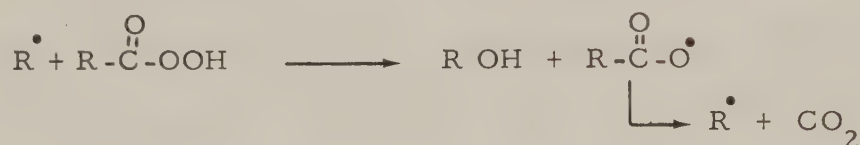
Dans le cas d'un hydroperoxyde, on peut envisager

fonctionnel peut donner des indications sur le choix entre les deux mécanismes (38), (cf. chap. II, 1ère partie). Rappelons que si le solvant est un éther, il ne peut y avoir un transfert d'hydrogène et le seul mécanisme valable est une substitution homolytique bimoléculaire.

Par analogie avec la décomposition des peranhydrides (46).



et les travaux de D. LEFORT et coll. (47, 48)

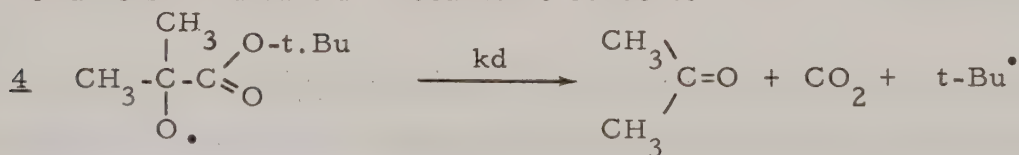


nous retiendrons, comme étape de propagation faisant intervenir les radicaux α -hydroxyalcoyle, une réaction de substitution homolytique bimoléculaire S_H2 sur l'oxygène O_a .

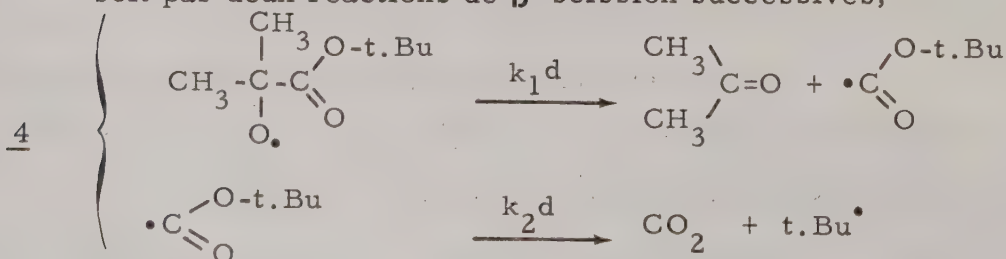
b) Radical t-butyle, comme vecteur de chaîne (étape de propagation B).

- Formation des radicaux t-butyle.

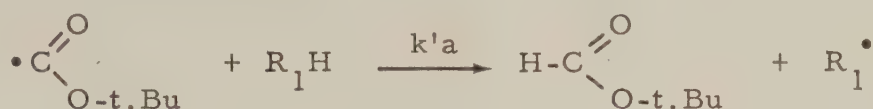
Ils prennent naissance lors de la décomposition des radicaux isopropoxy carbotertiobutoxy ($RO^\bullet$). Cette décomposition peut se faire soit suivant un mécanisme concerté



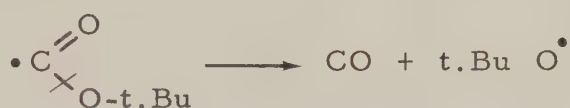
soit par deux réactions de β -scission successives,



avec $k_2d \gg k_1d$. En effet, nous n'avons jamais mis en évidence la formation de formiate de t-butyle provenant d'une réaction d'abstraction d'hydrogène au solvant par le radical carbotertiobutoxy.



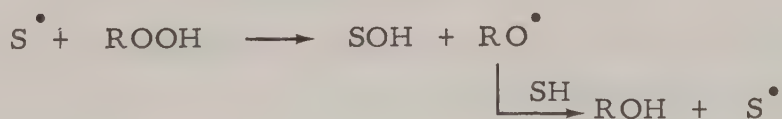
Rappelons que la formation du formiate de méthyle moins de 1 % a été signalé lors de l'oxydation de l'i - butyrate de méthyle (39). La réaction de α -scission du radical carbo t-butoxy en



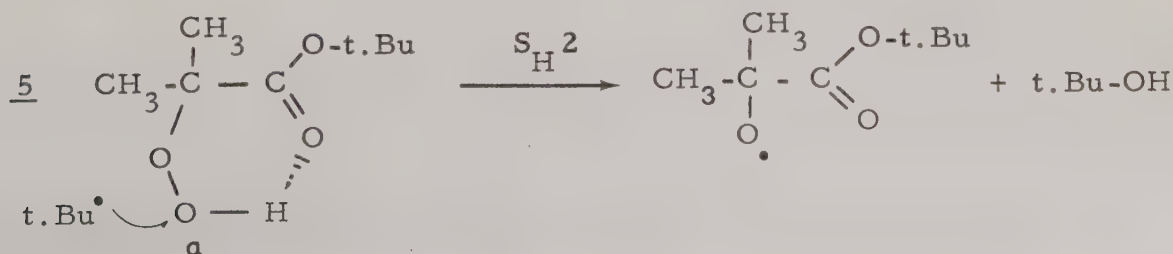
est très peu probable. ITO et coll. (39) ont montré que la réaction de β -scission est 200 fois plus importante que celle de α -scission. Du monoxyde de carbone a été détecté uniquement, lors de la décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires (cf. tableau 13).

- Décomposition induit radicalaire de l'H.P.M.P.B. par les radicaux t-butyle.

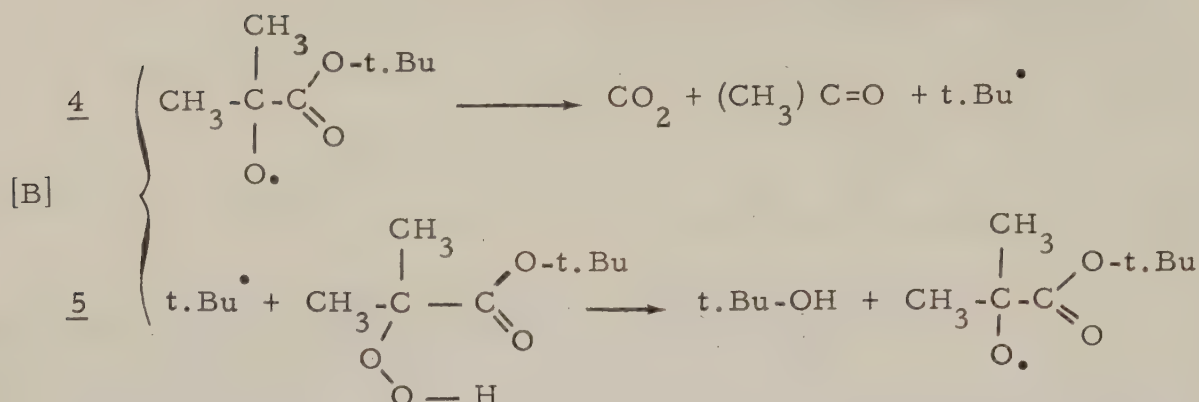
Il est généralement admis que les radicaux alcoyle obtenus à partir de solvants décomposent les hydroperoxydes (49, 51, 50)



Dans notre cas, les radicaux t-butyle formés lors de la réaction 4 attaquent de la même façon la liaison peroxydique en α pour donner du t-butanol et le radical $\text{RO}\cdot$ (réaction 5).



Ceci constitue la deuxième étape de propagation (B).



- Pourcentage de décomposition de l'H.P.M.P.B. par les radicaux t-butyle.

D'après le bilan obtenu à une mole d'hydroperoxyde décomposé doit correspondre une mole de t-butanol. Dans le cas d'un alcool secondaire, la décomposition est de 75 % (tableau 14).

Pour des raisons invoquées précédemment (paragraphe C 1), le t-butanol ne peut provenir que de la réaction 5.

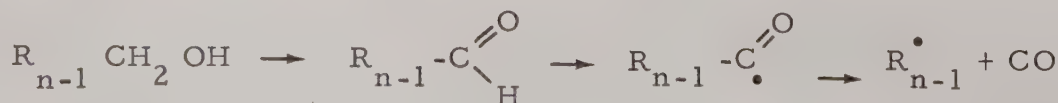
En conclusion, les radicaux α -hydroxyalcoyle et t-butyle sont les deux vecteurs de chaîne. Ils interviennent lors de ces réactions de propagation pour 25 et 75 %.

On constate également que :



CAS DES ALCOOLS PRIMAIRES.

Cette relation n'est pas vérifiée dans le cas des alcools primaires par suite des séquences :



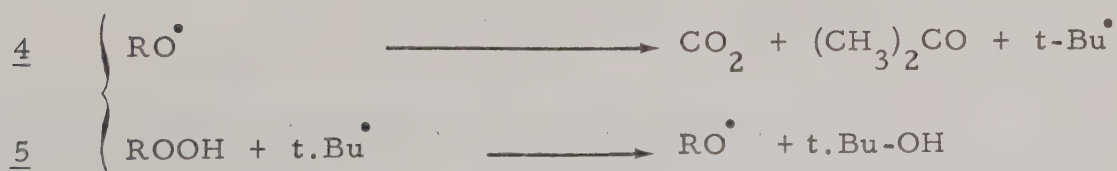
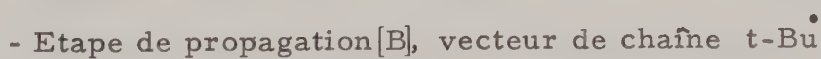
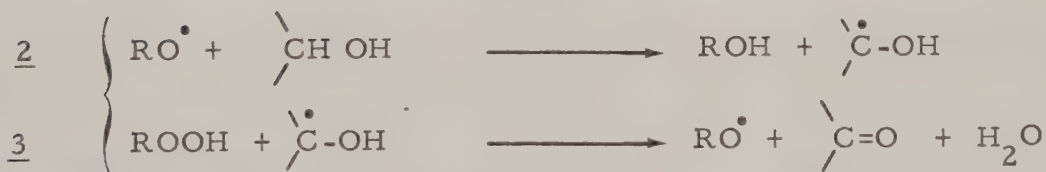
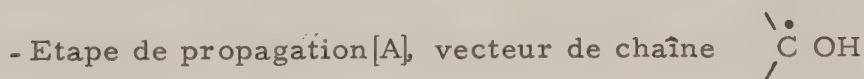
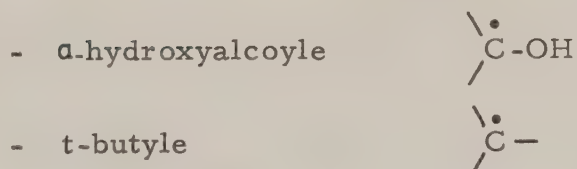


KHARASCH et coll. (52) ont également observé lors de la décomposition du peroxyde d'acétyle dans le N-butanol, la formation du monoxyde de carbone.

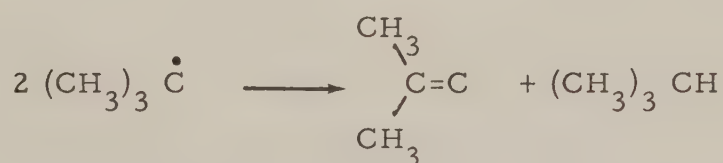
Ceci a été vérifié expérimentalement par la mise en évidence de propanol et de monoxyde de carbone (cf. paragraphe F, partie expérimentale).

c - Bilan global des étapes de propagation.

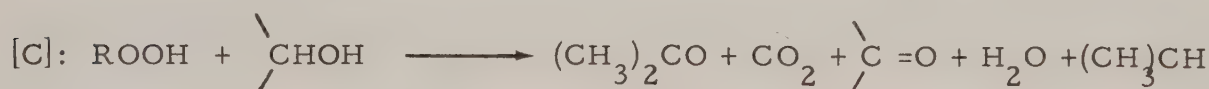
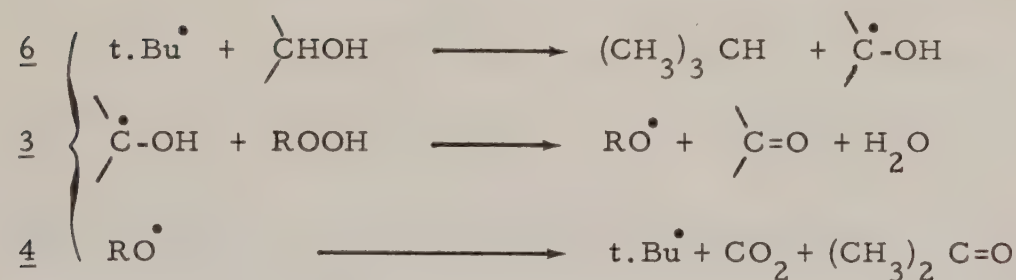
Les deux vecteurs de chaîne sont respectivement les radicaux :



Dans le cas du butanol-2 (tableau 14, exp. n° 24), les radicaux α -hydroxyalcoyle et t-butyle interviennent respectivement pour 25 et 75 % pour la décomposition d'hydroperoxyde. D'après l'étape de propagation A, on doit donc obtenir 0,25 mole de R-O H (par mole d'hydroperoxyde décomposé) or, on ne trouve que 0,15. Par ailleurs, l'analyse de la phase gazeuse montre une différence importante entre les quantités d'isobutane et d'isobutène, respectivement 13 et 2 %. L'isobutane ne provient donc pas de la seule dismutation des radicaux t-butyle.



Il existe donc une autre étape de propagation C telle que :



Les 0.25 " mole " de radical α -hydroxyalcoyle formés proviennent de la réaction 2 pour 0.15 mole, de la réaction 6 pour $0.25 - 0.15 = 0.10$ mole.

La concentration en acétone doit être égale à la somme de l'acétone provenant de l'étape [B] et de l'étape [C].

$$N(\text{acétone}) = 0.75 + 0.10 = 0.85$$

Expérimentalement, on trouve 0.85 mole/mole de l'H. P.M.P.B. décomposé.

On peut donc résumer ces résultats de la manière suivante, et les présenter dans le tableau 16.

Expérience n° 24.

Stœchiométrie

75 % de l'H.P.M.P.B. est décomposé par
les radicaux t-Bu[•] B

25 % de l'H.P.M.P.B. est décomposé par
les radicaux $\text{C-OH}^{\bullet}$ A + C

Dans 0.25 "mole" du radical $\text{C-OH}^{\bullet}$
formé par mole de l'hydroperoxyde dé
décomposé :

0.15 mole provient des radicaux (RO[•]) A

et 0.25 - 0.15 = 0.10 mole provient des radi-
caux t-Bu[•] C

L'acétone provient de la réaction B
et C :

$$0.75 + 0.10 = 0.85$$

Expérimentalement, on trouve 0.85 mole/mole.

Tableau 16.

Reaction	Butanone- 2 ‡	(R-OH) ‡	(acétone) ‡	(t-BuOH) ‡	(Butanone-2) -(R-OH) ‡	% H.P.M.P.B. décomposé
A	-	0.15				15
B			-	0.75		75
C	-		-		0.1 ‡‡	10
Somme	0.25	0.15	0.85	0.75	0.1	100

‡ mole/mole de l'hydroperoxyde décomposé

‡‡ valeur calculée.

Expérience n° 24 - Solvant : butanol-2, T = 100° C, (ROOH)=0.485m/1

Le tableau 17 résume le bilan global pour l'expérience

Tableau 17.

Reaction	Butanone-2 [†]	R-OH [†]	Acétone [†]	t-BuOH [†]	(Butanone) [†] - (R-OH)	% (HPMPB) décomposé
A	-	0.16				16
B			-	0.70		70
C	-		-		0.08 ^{††}	8
Somme	0.24	0.16	0.78	0.70	0.08	94 ≈ 100

[†] mole/mole de l'hydroperoxyde décomposé

^{††} Valeur calculée

Exp. n° 25 - Solvant : butanol-2 T = 70 ° C

(ROOH) = 0,485 m/l

Quand on prend, comme solvant, un alcool primaire, la valeur trouvée en aldéhyde n'exprime pas la quantité formée initialement (cf. paragraphe précédent). Nous prendrons donc, par la suite, pour le pourcentage en aldéhyde la différence :

1.00 - (t-butanol) = (n-butanal) mole/mole

De même que précédemment, les tableaux 18 et 19 résument le bilan global dans le cas du n-butanol.

Tableau 18.

Réaction	n-Butanal [†]	R-OH [†]	Acétone [†]	t-BuOH [†]	(n-Butanal) [†] - (R-OH)	% (HPMPB) décomposé
A	-	0.18				18
B			-	0.66		66
C	-		-		0.16	16
Somme	0.34 ^{††}	0.18	0.82	0.66	0.16	100

Exp. n° 35 - Solvant : N-butanol, T = 70° C. (ROOH) = 0.44 m/l.

Tableau 19.

Réaction	$\neq$ n-Butanal	$\neq$ R-OH	$\neq$ Acétone	$\neq$ tBu-OH	(n-Butanal) $\neq$ - (R-OH)	% (HPMPB) décomposé
A	-	0.23				23
B			-	0.59		59
C	-		-		0.18	18
Somme	0.41 $\neq \neq$	0.23	0.71	0.59	0.18	100

Exp. n° 34 - Solvant : N-butanol - T = 100° C. $\neq \neq$ Valeur
calculée $\neq$ m./m. de l'hydroperoxyde décomposé
(ROOH) = 0.44 m/l.

Le tableau 20 récapitule les résultats obtenus dans le
cas du N-butanol et du 2-butanol.

Tableau 20.

Exp. n°	Solvant	T °C	% ROOH décomposition			Somme * x
			A	B	C	
24	2 - Butanol	100	15	75	10	104 $\simeq$ 100
25	"	70	16	70	8	94 $\simeq$ 100
35	N - Butanol	70	18	66	16	100
34	"	100	23	59	18	100

* $\pm$ 5 %

Tableau récapitulatif , comparaisons.

Conclusion.

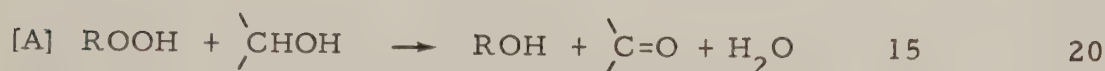
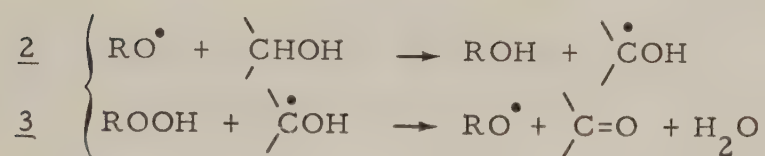
Nous proposons pour les étapes de propagation les systèmes suivants :

% (ROOH) décomposé,
moyen

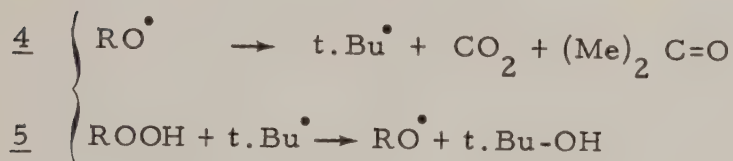
alcool 2° alcool 1°

Propagation [A].

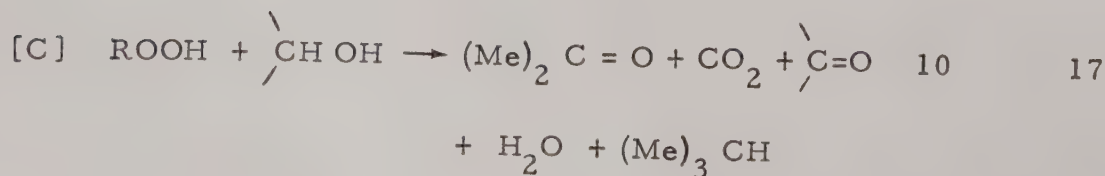
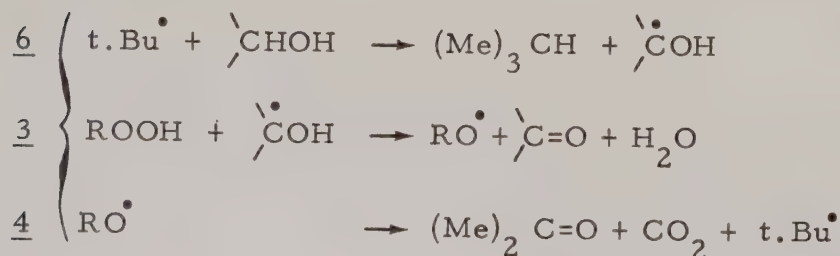
(vecteur de chaîne = radical α hydroxyalcoyle)

Propagation [B].

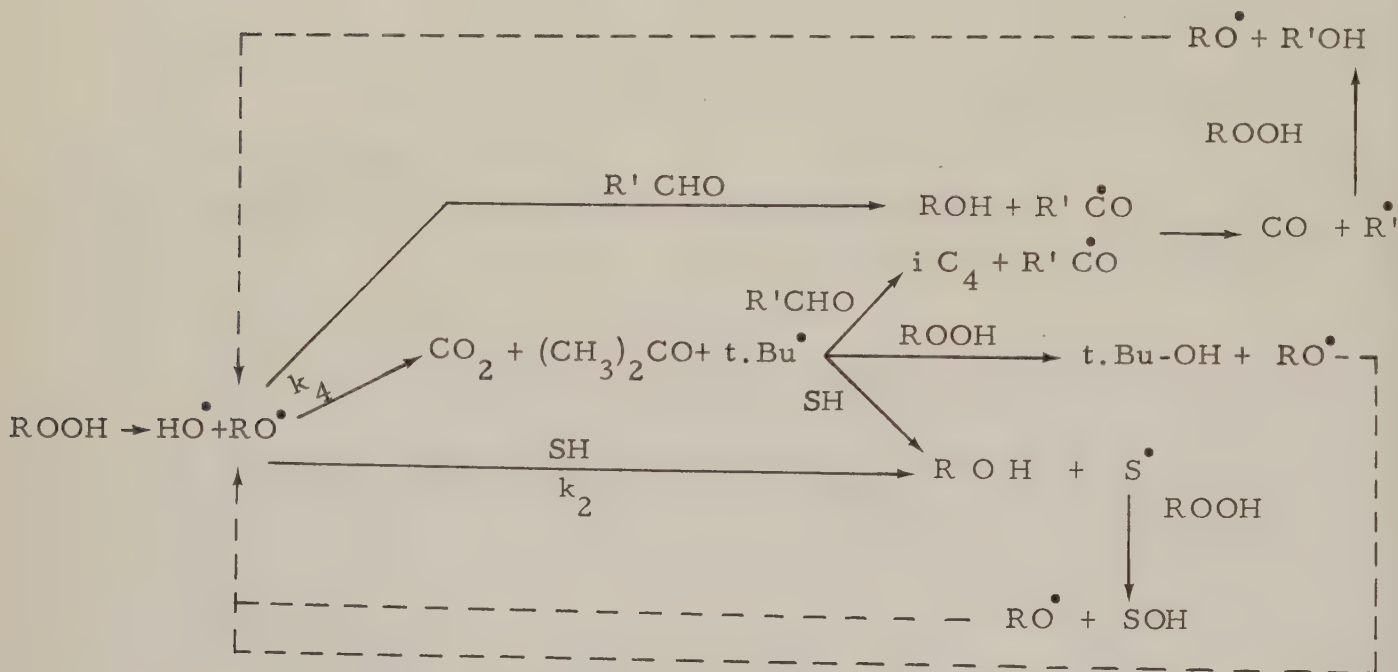
(vecteur de chaîne = radical t.butyle)

Propagation [C].

(vecteur de chaîne = radical α -hydroxyalcoyle)



Par contre, dans le cas des alcools primaires, il faut tenir compte d'une quatrième étape de propagation (cf. paragraphes C-b et E-3).



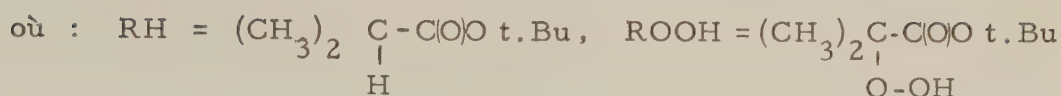
d) Cas où le solvant est le méthyl-2 propionate de t-butyle.

D'après le tableau 12, il se forme en moyenne 0,77 mole de gaz carbonique par mole de l'hydroperoxyde décomposé (exp. n°s 79, 80, 81). On constate également que le nombre de mole de CO_2 / mole de l'hydroperoxyde décomposé croît quand la température augmente. Ceci est en accord avec le fait que la réaction de β -scission est favorisée par l'augmentation de la température (cf. chapitre II, 2ème partie).

Le gaz carbonique provient des réactions [B] et [C], qui décomposent donc en moyenne 77 % de l'hydroperoxyde, $(B + C) = 77 \%$

D'après le tableau 12 bis, il se forme en moyenne 0.33 mole d'i-butane par mole de l'H.P.M.P.B. décomposé. Or, celui-ci se forme à partir de la réaction [C] qui intervient donc pour 33 % dans la décomposition de l'hydroperoxyde. La réaction [B] intervient donc pour 44 % et [A] pour 23 %.

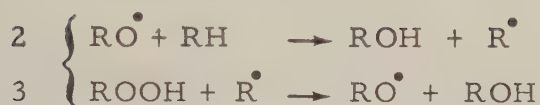
Nous aurons les réactions suivantes :



% ROOH décomposé

Propagation [A].

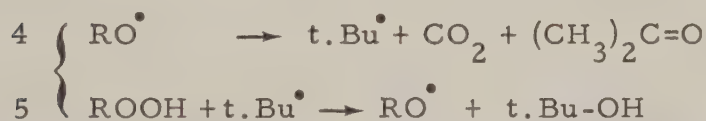
solvant : RH



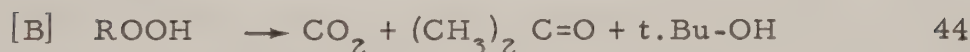
bilan :



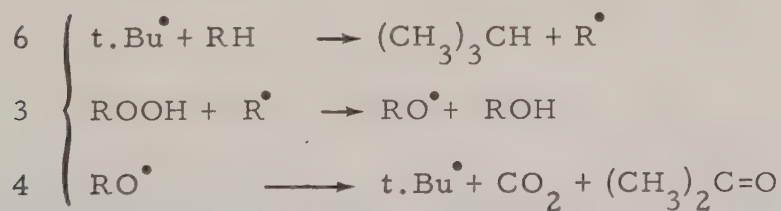
Propagation [B].



bilan :



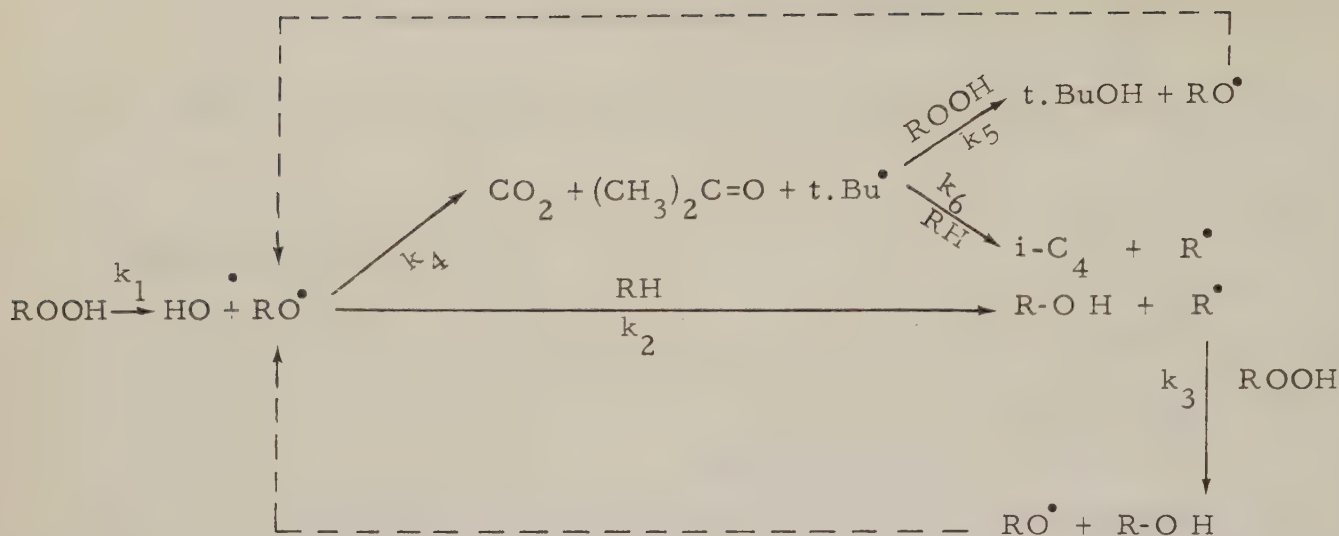
Propagation [C].



bilan :



Les trois types de propagation peuvent être représentés schématiquement de la manière suivante :

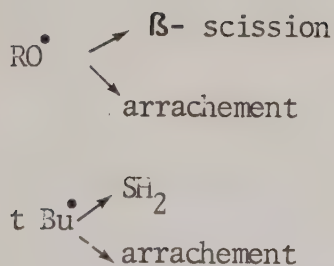


e) Importance relative des stoechiométries A, B et C, réactivité relative des radicaux.

Il est possible d'évaluer le pourcentage d'abstraction et de β-scission des radicaux alcoyle (RO•), le pourcentage de disparition des radicaux t-butyle peut également être évalué à partir des deux réactions concurrentes 5 et 6. Le tableau 21 résume ces résultats pour les trois solvants.

Tableau 21.

Réaction	RH _a	Alcool - 1° _b	Alcool - 2° _c
4	77	80	85
2	23	20	15
5	57	79	88
6	43	21	12



a) (CH₃)₂CHC(O)Ot-Bu

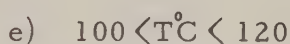
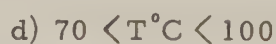
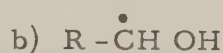
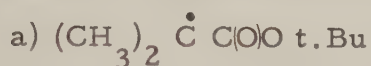
b) N-butanol

c) Butanol-2

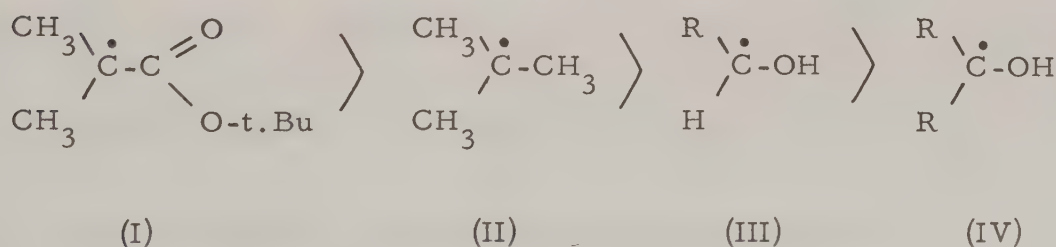
Le tableau 22 montre l'importance relative des stœchiométries [A], [B] et [C] dans les trois solvants, ainsi que le pourcentage de l'H.P.M.P.B. décomposé par les radicaux $t\text{-Bu}^\bullet$, $\text{R}^\bullet$ ou $\text{S}^\bullet$.

Tableau 22.

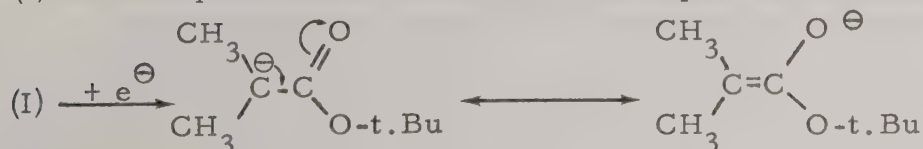
Solvant	% ROOH décomposé			% ROOH décomposé par les radicaux	
	A	B	C	$t\text{-Bu}^\bullet$	$\text{S}^\bullet$
RH ^d	23	44	33	44	56 ^a
Alcool -1° ^e	20	63	17	63	37 ^b
Alcool -2° ^e	15	75	10	75	25 ^c

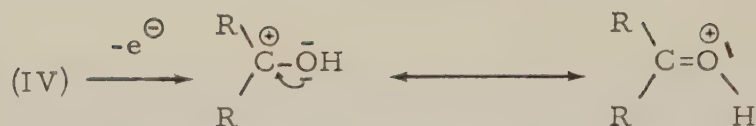


Les deux dernières colonnes du tableau 22 mettent en évidence l'importance de la notion donneur-accepteur dans les réactions radicalaires, en particulier lors de la décomposition des hydroperoxydes. Ceci nous permet de classer les radicaux selon leur contribution à la décomposition de l'H.P.M.P.B. :



Ce classement va de pair avec le caractère électrophile décroissant des radicaux. En effet, le radical carbo t-butoxy-2 propyl-2 (I) est accepteur et les autres sont cités parmi les radicaux donneurs (40).





Nos résultats sont en accord avec les travaux déjà signalés (chap. II, 1°, B-3-c) selon lesquels l'augmentation du caractère électrophile du radical favorise la décomposition des peroxydes et les peranhydrides suivant un mécanisme S_H2 .

Cependant les résultats obtenus à partir des bilans matières des réactions donnent des indications globales sur leurs vitesses relatives mais ne donnent pas de renseignements sur les constantes de vitesse élémentaire.

Le tableau 23 présente la réactivité relative des radicaux $t\text{-Bu}^{\bullet}$ et alcoyle ($RO^{\bullet}$) vis-à-vis des trois solvants que nous avons calculés à partir des réactions 6 et 2 respectivement.

Tableau 23.

Radicaux	Solvant		
	Alcool -1° a	Alcool -2° b	RH c
$RO^{\bullet}$ d	1 e	1.5	2.3
$t\text{Bu}^{\bullet}$	1 e	1.2	4.3

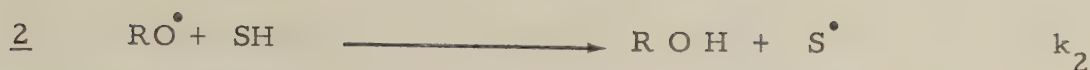
a) RCH_2OH b) $RR'CHOH$ c) $CH_3CHCOOt\text{-Bu}$

d) $(CH_3)_2C(OO t\text{-Bu})O^{\bullet}$ e) Corrigé statistiquement.

f) Compétition entre arrachement d'hydrogène (réaction 2) et β -scission (réaction 4) pour le radical alcoyle ($RO^{\bullet}$).
Calcul du rapport des constantes de vitesse (k_a/k_d).

Il est possible de calculer la valeur du rapport

$$\frac{k_2}{k_4} \equiv \frac{k}{k} \quad \text{du radical alcoyle } (RO^{\bullet}) \text{ dans les trois solvants.}$$



On a :

$$d(\text{ROH})/dt = k_2 (\text{RO}^\bullet) (\text{SH})$$

$$\text{et } d(\text{CO}_2)/dt = d((\text{CH}_3)_2 \text{C}=\text{O})/dt = k_4 (\text{RO}^\bullet)$$

$$\text{d'où } d(\text{ROH})/d((\text{CH}_3)_2 \text{C}=\text{O}) = \frac{k_2}{k_4} (\text{SH})$$

Intégrons entre l'instant initial et final .

On obtient :

$$\frac{(\text{ROH})_f}{((\text{CH}_3)_2 \text{C}=\text{O})_f} = \frac{k_2}{k_4} (\text{SH})$$

Le tableau 24 , donne les valeurs de $\frac{k_2}{k_4}$ et $\frac{k_2}{k_4}(\text{SH})$ pour les trois solvants. Ces résultats seront exploités au paragraphe suivant :

Tableau 24

	Solvant : (SH)		
	RH _a	Alcool -1° _b	Alcool - 2° _c
$k_2(\text{SH}) / k_4$	0.3	0.25	0.18
$k_2 / k_4 = k_a/k_d$	0.05	0.023	0.015

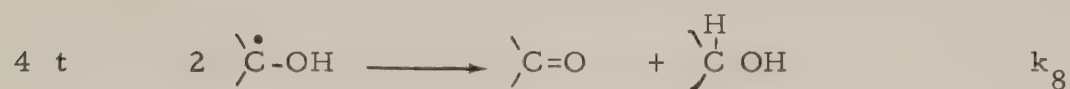
a) $(\text{CH}_3)_2 \text{CH C(O)O t.Bu}$, $100 < T^\circ\text{C} < 120$

b) n-butanol, $70 < T^\circ\text{C} < 100$

c) Butanol-2 , $70 < T^\circ\text{C} < 100$

3 - Etape de terminaison

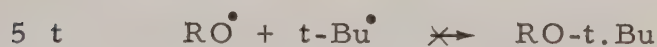
Comme réaction de terminaison, nous ne tiendrons compte que des réactions radicalaires conduisant à des produits non radicalaires, stables, différents des produits de départ.

a) Réactions entre radicaux identiques.

Les réactions de combinaison des radicaux alcoxyle et hydroxyle conduisent à des produits instables et seront de ce fait éliminés (1 t et 2 t).

b) Réaction entre radicaux différents.

Il y a 4 radicaux différents donc au moins 6 réactions possibles. La réaction 4' t conduisant à l'hydroperoxyde de départ ne sera pas retenue.



Pour des raisons de stéricité, nous écartons la réaction 5 t, mais la réaction 5' t est possible car ses produits sont présents dans le milieu. Les réactions mettant en jeu le radical hydroxyle (8 t et

9t) seront écartés, pour des raisons statistiques (cf. paragraphe C-1).
Il ne reste donc en jeu que les réactions 3t, 4t, 5't, 6t, 7t.

Le paragraphe suivant sera consacré à l'étude cinétique de la décomposition de l' H.P.M.P.B.

D - ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION
THERMIQUE DE L'HYDROPEROXY-2 METHYL-2
PROPIONATE DE T-BUTYLE, DANS LES ALCOOLS
PRIMAIRES, SECONDAIRES ET LE METHYL-2
PROPIONATE DE T-BUTYLE - RESULTATS EXPE-
RIMENTAUX.

Dans ce paragraphe, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de la décomposition de l'H.P.M.P.B. à différentes températures, dans les différentes classes d'alcools. Dans le paragraphe suivant (E), nous discutons les différentes équations de vitesse établies à partir de l'enchaînement réactionnel que nous avons décrit au paragraphe précédent et des résultats cinétiques obtenus.

Ce paragraphe comporte quatre parties :

- 1 - Le solvant est un alcool secondaire.
- 2 - " " " " " primaire ramifié (*).
- 3 - " " " " " primaire linéaire.
- 4 - " " " le méthyl -2 propionate de t-butyle

Dans chaque cas nous présentons un tableau qui résume, outre les conditions opératoires, la constante de vitesse et le temps de demi-vie. De même, nous présentons les courbes $\log (\text{ROOH}) = f(t)$, $(\text{ROOH}) = f(t)$, $\log k = f(1/T)$ et $(\text{ROOH})^{1/2} = f(t)$ dans les cas où l'ordre, par rapport à l'H.P.M.P.B., est $1/2$. A partir de la courbe $\log k = f(1/T)$, nous calculons l'énergie d'activation E_a et l'enthalpie $\Delta H^\ddagger$, l'entropie d'activation $\Delta S^\ddagger$ à partir des équations I et II (Cf. chap. I 3ème. partie).

- 1 - Etude cinétique de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les
alcools secondaires.

Nous avons étudié la décomposition de l'hydroperoxyde dans deux alcools secondaires :

- a) Butanol-2
- b) Cyclohexanol.

(*) Le carbone en β est un carbone secondaire ou tertiaire.

a) Le solvant est le butanol-2.

Le tableau ci-dessous résume les résultats obtenus ainsi que les conditions opératoires.

Tableau 25.

Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m/l		k.10 ⁵ sec. ⁻¹	t _{1/2} Heure
			Initiale	Finale		
37	70. ± 0.3	46	0.24	0.067	0.67 ± 0.03	28.40
76	86.3 ± 0.3	27	0.1	0.024	1.7 ± 0.3	11.30
75	88.7 ± 0.4	24	0.096	0.025	1.6 ± 0.3	12.05
36	100 ± 0.5	8.5	0.25	0.025	7.4 ± 0.2	2.52
38	100 ± 0.5	9	0.473	0.035	7.7 ± 0.2	2.47
39	100 ± 0.5	9	0.09	0.002	8.2 ± 0.2	2.30
40	125 ± 0.5	4	0.098	0.005	32 ± 2	0.60

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le butanol-2.

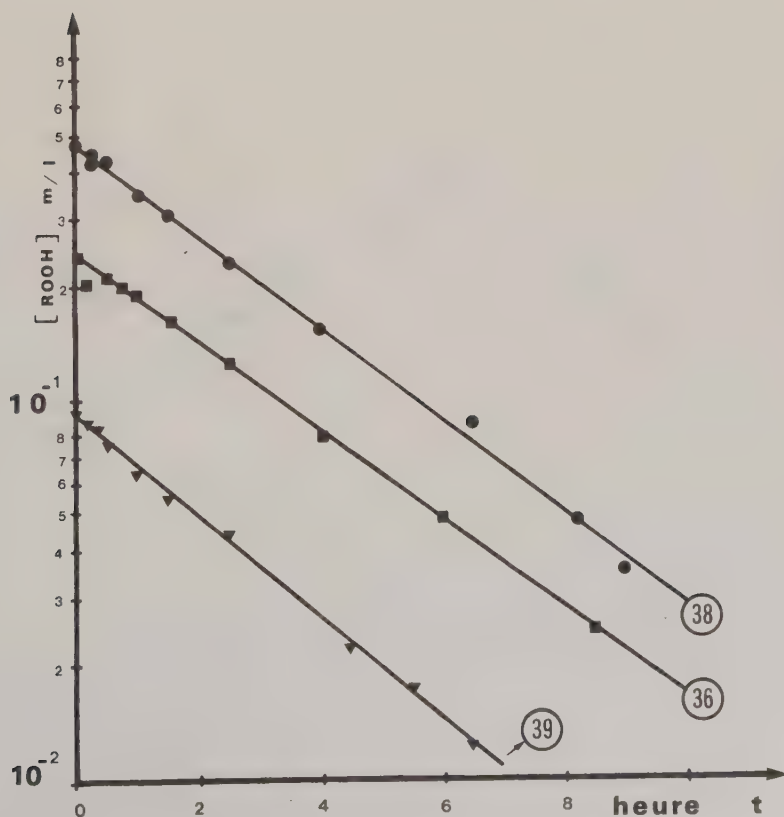


Figure 11.

La figure 11 montre qu'aux erreurs d'expérience près, la concentration de l'hydroperoxyde est sans influence sur la constante de vitesse de décomposition.

La figure 12 représente $\log(\text{ROOH}) = f(t)$ pour différentes températures. Les courbes obtenues sont des droites, la décomposition est du premier ordre par rapport à l'H.P.M.P.B.

La figure 13 représente $\log k = f(1/T)$, on en déduit :

$$E_a = 20.5 \pm 2.0 \quad \text{kcal/mole}$$

$$\Delta H^\ddagger = 19.6 \quad \text{kcal/mole} \quad \Delta S^\ddagger = 25.4 \quad \text{u.e. à } 100^\circ \text{ C.}$$

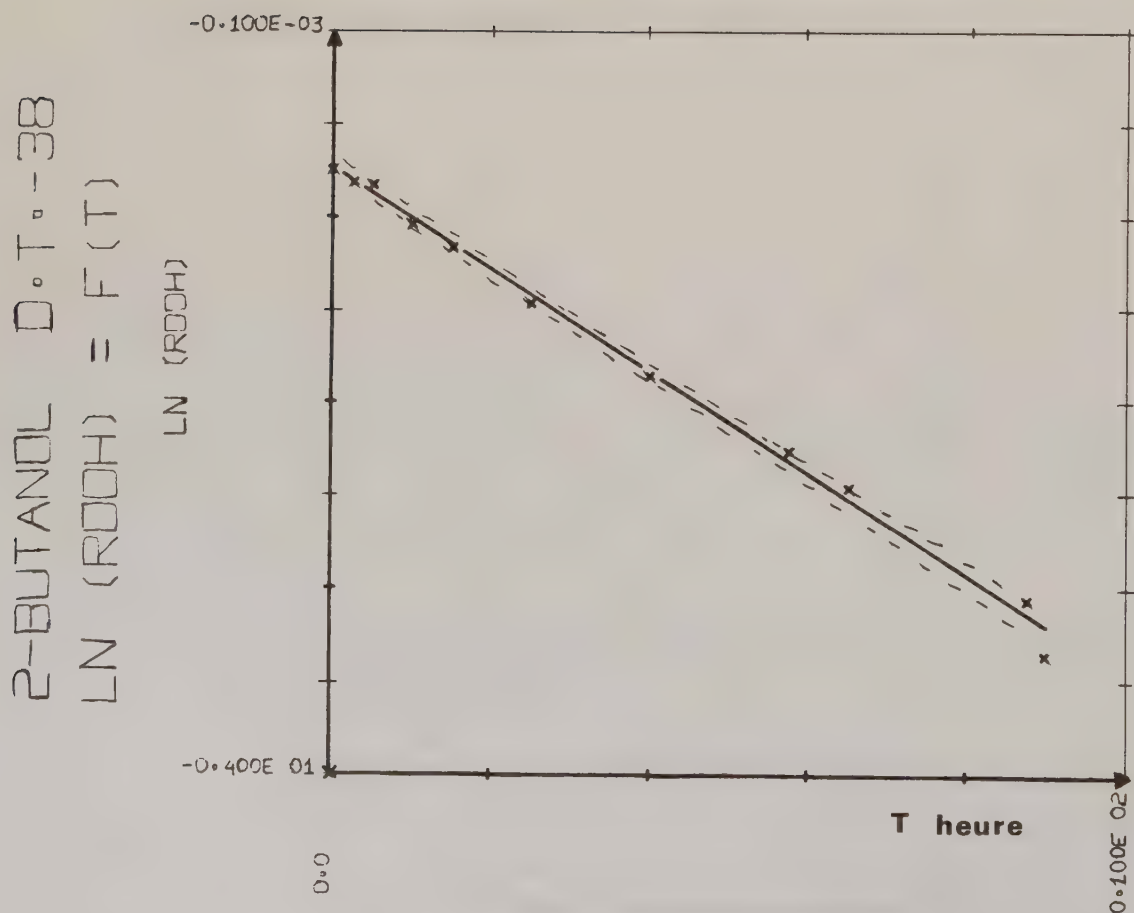


Figure 12.

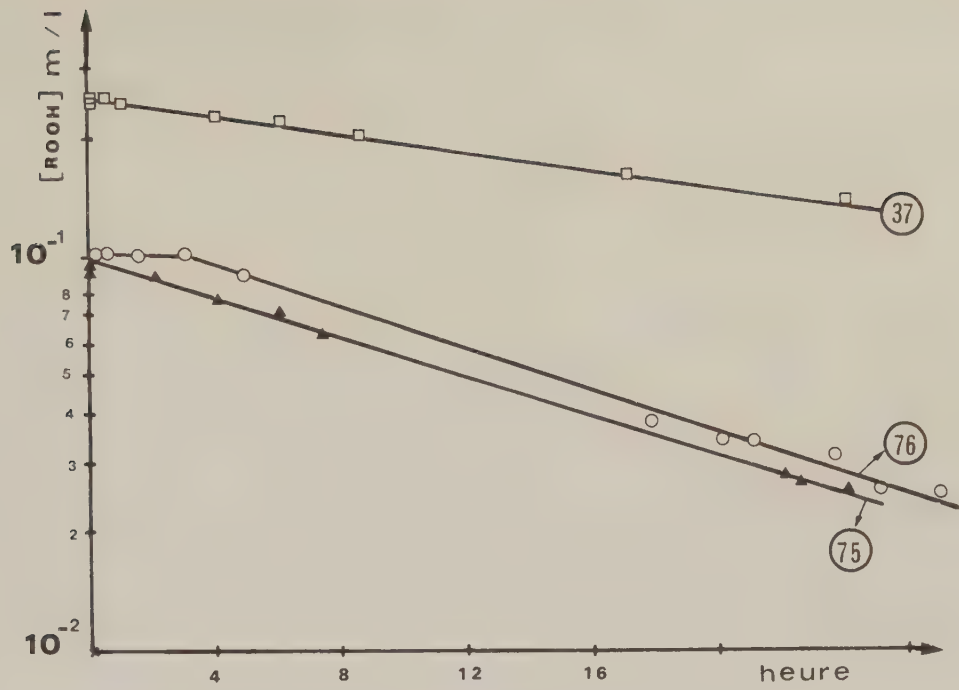


Figure 12

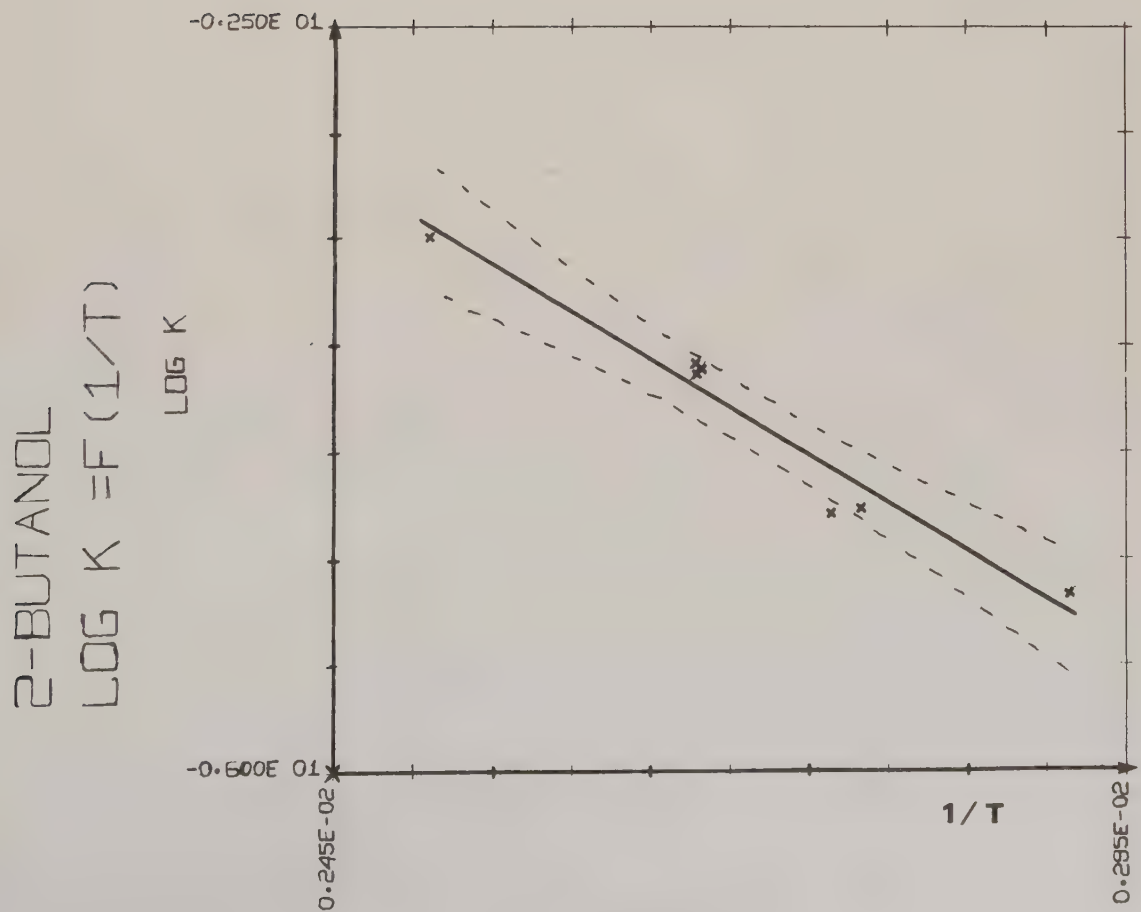


Figure 13.

b) Le solvant est le cyclohexanol.

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 26.

Exp. n°	T °C	t heure	(ROOH) m./l/		k. 10 ⁵ sec. ⁻¹	t _{1/2} Heure
			Initiale	Finale		
52	80 ± 0.5	22	0.089	0.023	1.6 ± 0.2	11.4
51	100 ± 0.5	5.5	0.095	0.012	10.0 ± 0.2	1.93
50	125 ± 0.5	1.5	0.095	0.004	53 ± 2	0.36

Décomposition de l'H.P.M.P.B.
dans le cyclohexanol

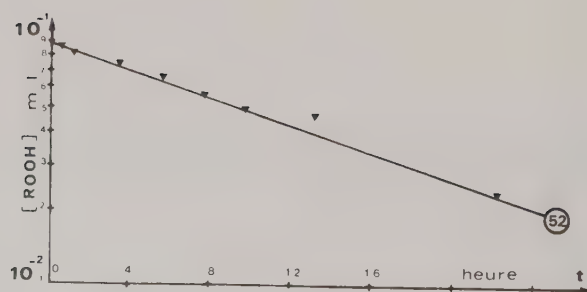
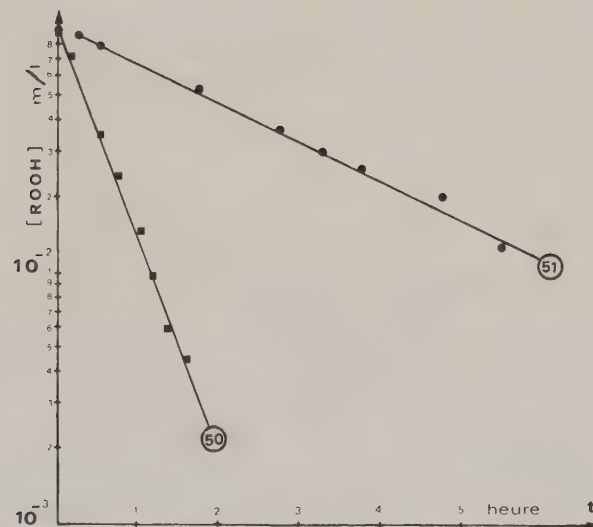


Figure 14.

La figure 14 représente les droites $\log (\text{ROOH}) = f(t)$ à trois températures différentes. Ce sont des droites dont l'ordre, par rapport à l'hydroperoxyde est 1.

La figure 15 représente la droite $\log k = f(1/T)$ de la pente de cette droite on déduit l'énergie d'activation :

$$E_a = 21.4 \pm 1.0 \quad \text{kcal/mole}$$

$$\Delta H^\ddagger = 20.7 \quad \text{" "}$$

$$\Delta S^\ddagger = -21.7 \quad \text{u.e. à } 100^\circ \text{ C}$$

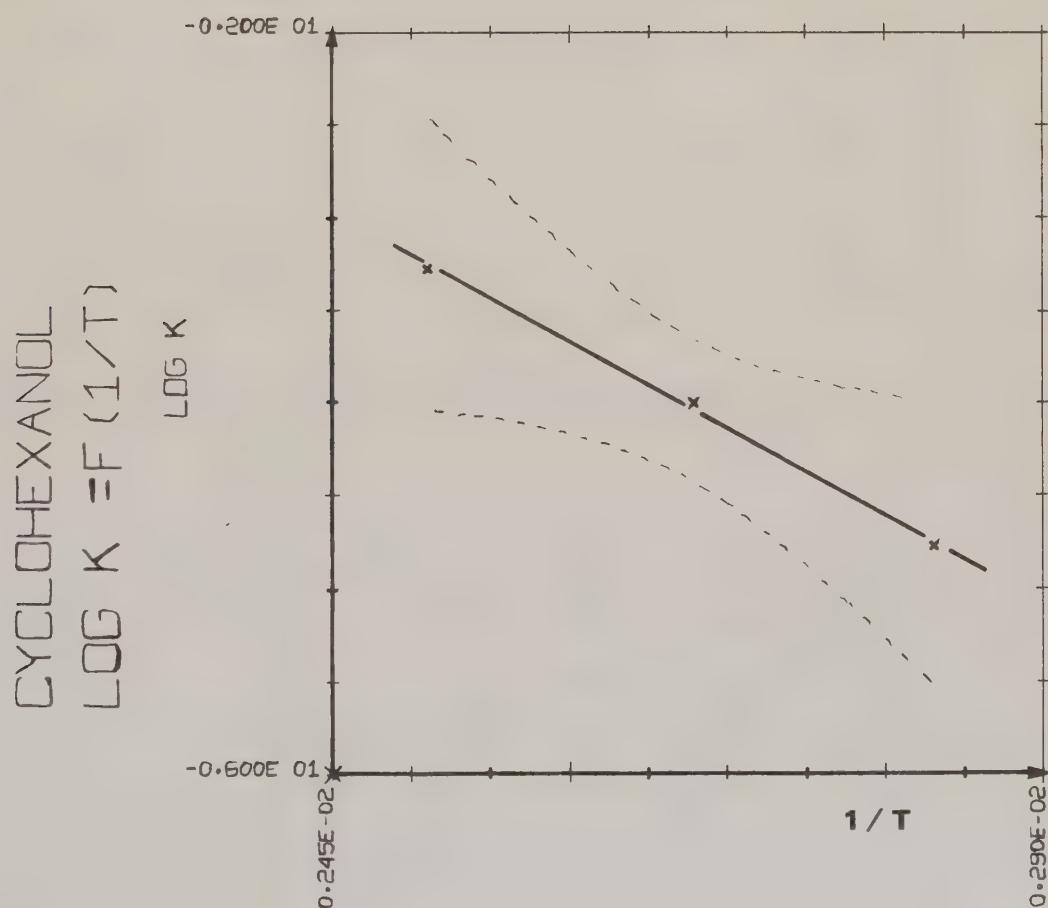


Figure 15.

2 - Etude cinétique de la décomposition de l'H.P.M.P.B.
dans les alcools primaires ramifiés (le carbone en β
est un carbone secondaire ou tertiaire.

Nous avons étudié la décomposition de l'H.P.M.P.B.
dans trois alcools de cette famille, ce sont :

- a) l'isobutanol.
- b) le phényl-2 propanol-1.
- c) l'alcool benzylique.

a) Le solvant est l'isobutanol.

Le tableau suivant montre les conditions opératoires
ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 27.

Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m./l.		k 10 ⁵ sec. ⁻¹	t _{1/2} Heure
			Initiale	Finale		
77	86.3 ± 0.3	27	0.10	0.023	1.8 ± 0.2	10.45
78	100.0 ± 0.3	10	0.10	0.017	6.3 ± 0.2	3.01
71	107.0 ± 0.5	2.5	0.10	0.01	14.5 ± 0.2	1.32

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans l'isobutanol.

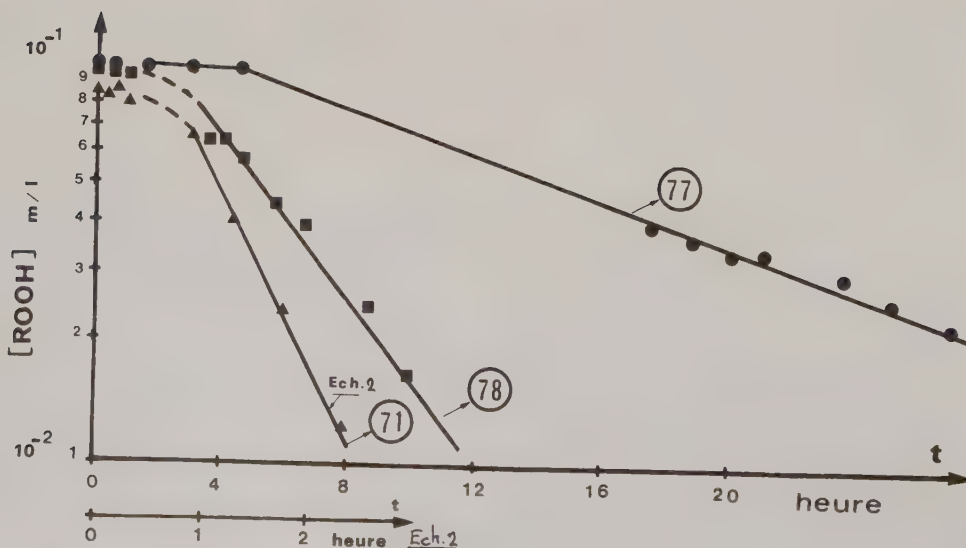


Figure 16.

La figure 16 représente la courbe $\log(\text{ROOH}) = f(t)$ à trois températures différentes ; on constate que les courbes sont composées de deux parties, qui correspondent à :

- 1 - période d'induction,
- 2 - période de propagation.

La pente calculée est celle de la période de propagation, la durée de la période d'induction dépend de la température, elle diminue quand la température augmente : à 86.3°C et 107.0°C ., elle est respectivement de 5 h. et 1 h.

La figure 17 représente $\log k = f(1/T)$, on en déduit :

$$\begin{aligned}
 E_a &= 27 \pm 2 \text{ kcal/mole.} \\
 \Delta H^\ddagger &= 26.4 \quad \text{"-} \\
 \Delta S^\ddagger &= -7.4 \quad \text{u.e. à } 100^\circ \text{C}
 \end{aligned}$$

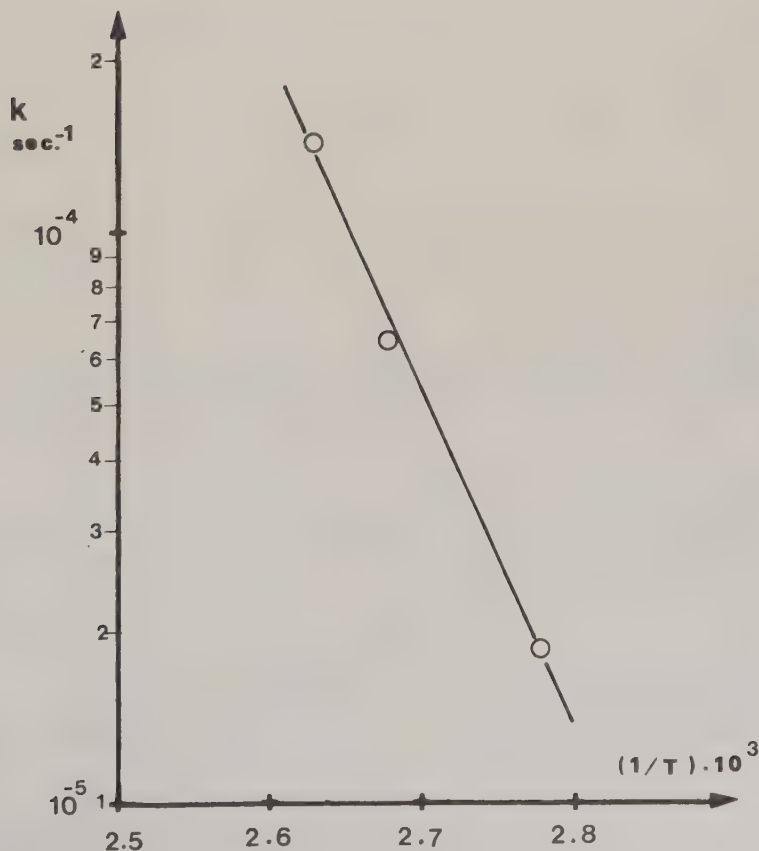
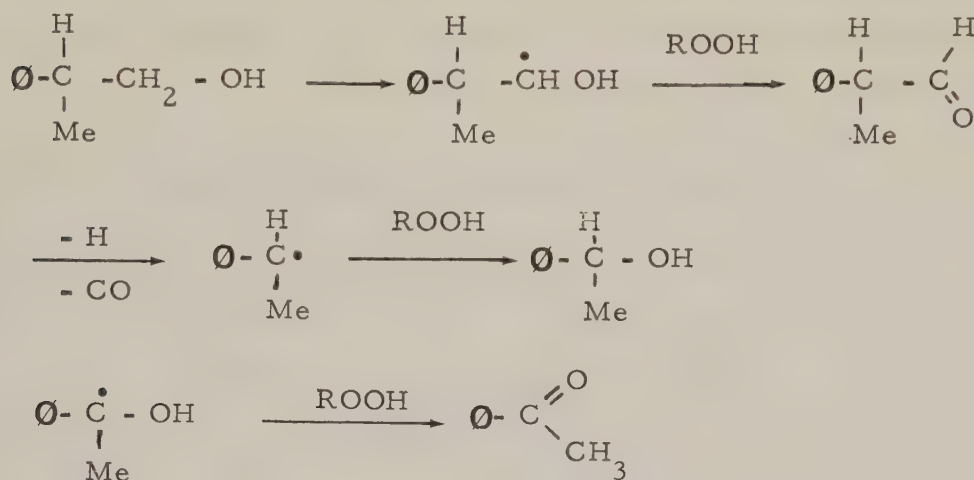


Figure 17.

b) Le solvant est le phényl-2 propanol-1.

Nous avons étudié la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans ce solvant à 115° C. La courbe $\log (\text{ROOH}) = f(t)$, figure 18 montre que l'ordre de la réaction par rapport à l'H.P.M.P.B. est égal à 1.

L'analyse de la phase liquide indique la présence d'acétophénone. Nous proposons le mécanisme suivant :



L'identification et le dosage de l'acétophénone ont été effectués par c.g. l. sur trois colonnes différentes (cf. partie expérimentale - paragraphe F).

Tableau 28.

Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m./l.		k.10 ⁴ sec. ⁻¹	t _{1/2} Heure
			Initiale	Finale		
DT.64	115 ± 0.5	2.5	0.198	0.049	1.6	1.2

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le phényl-2 propanol

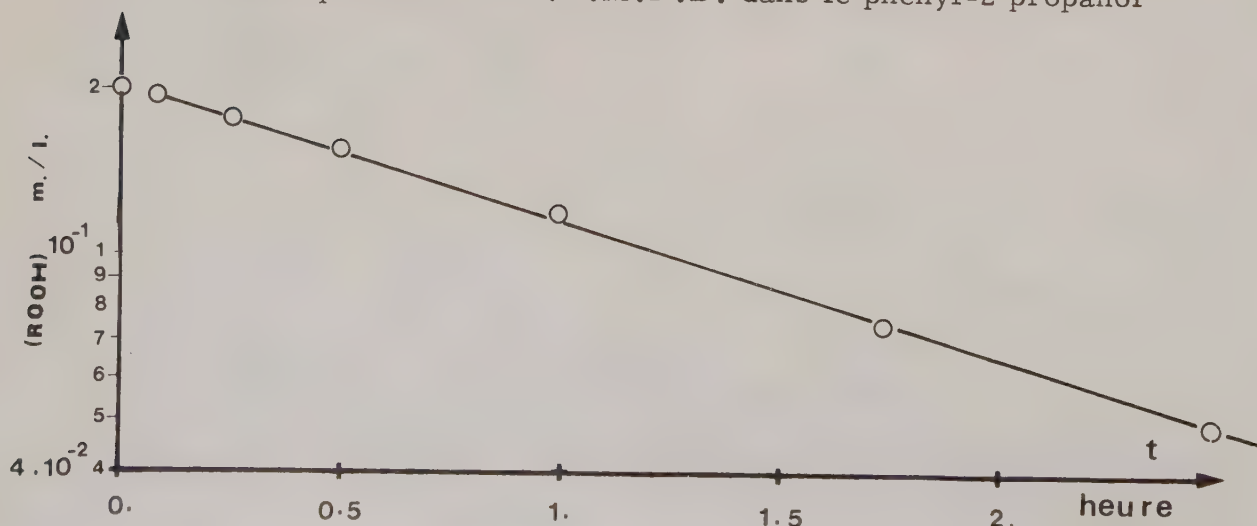


Figure 18.

c) Le solvant est l'alcool benzylique.

Le tableau ci-dessous montre les conditions opératoires.

Tableau 29.

Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m./l.		k. 10 ⁴ sec. ⁻¹ (b)	t _{1/2} Heure
			Initiale	Finale		
59	130.4 ± 0.5	1.7	0.106	0.004	11.8	0.15
60	115.0 ± 0.5	4	0.106	0.004	4	0.5
61	115.0 ± 0.5	2.5	0.452	0.012	-	-
62 ^a	115.0 ± 0.5	2	0.104	0.011	3.1	0.6

a) 0.05 mole/l. du phénol

b) la constante de vitesse calculée correspond à la période de propagation, pour un taux de conversion inférieur à 70%

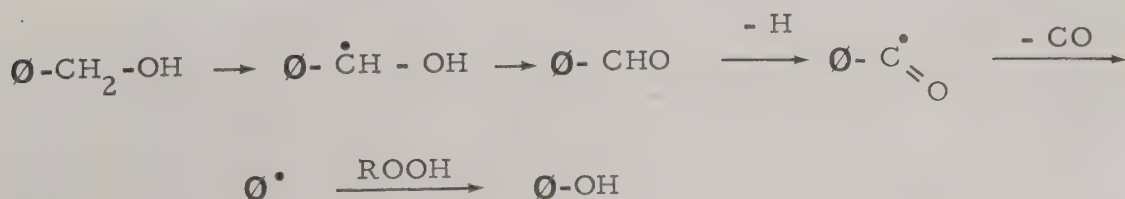
Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans l'alcool benzylique.

La figure 20 représente $\log (\text{ROOH}) = f(t)$; on y distingue quatre zones :

- Période d'induction de faible durée.
- Période de propagation I , dans cette zone les courbes $\log (\text{ROOH}) = f(t)$ sont des droites. La constante de vitesse calculée correspond à cette zone
- Zone intermédiaire : l'ordre par rapport à l'hydroperoxyde n'est pas défini, il semble que la réaction de décomposition soit inhibée.
- Période de propagation II ; l'ordre par rapport à l'H.P.M.P.B. est égal à 1, mais la constante de vitesse est plus petite que celle de la première partie.

Il semble que les produits de la décomposition de l'hydroperoxyde interviennent dans le schéma cinétique pour des taux de conversions importants.

Le phénol peut être un éventuel inhibiteur, il peut prendre naissance suivant le mécanisme ci-dessous dans le milieu réactionnel.



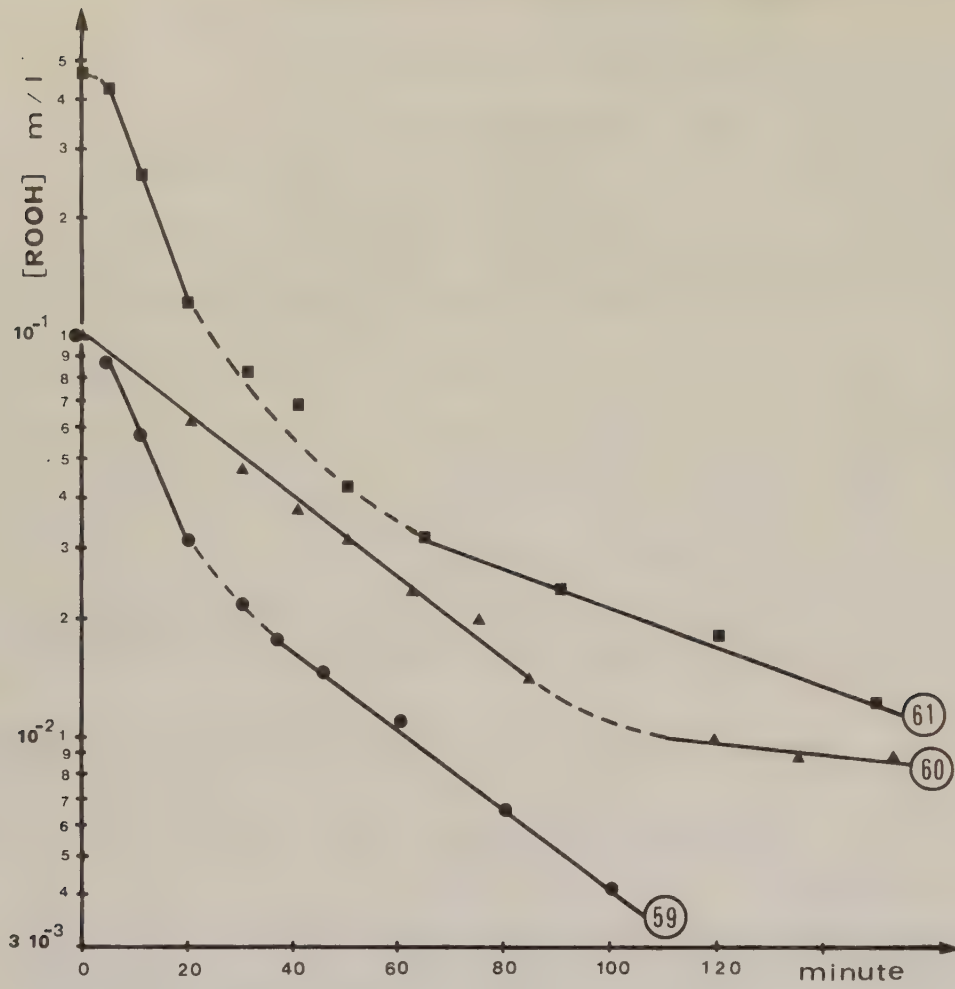


Figure 20.

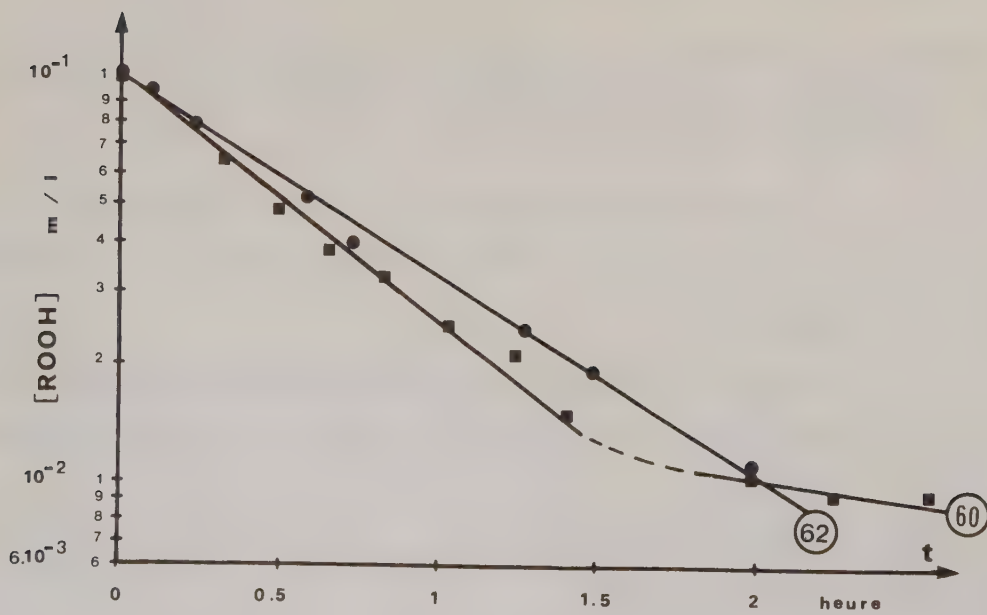


Figure 21.

La figure 21 montre que l'addition de 0.05 mole/l. du phénol est sans influence sur la constante de vitesse aux erreurs d'expérience près.

- Nous avons effectué une autre expérience en décomposant l'H.P.M.P.B. dans le benzaldéhyde. Le tableau suivant résume les conditions opératoires.

Tableau 30.

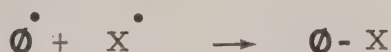
Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m./l.		k. 10 ⁴ sec. ⁻¹	t _{1/2} Heure
			Initiale	Finale		
70	125	3	0.101	0.027	2.7	0.7

Pour un taux de conversion < à 80 %

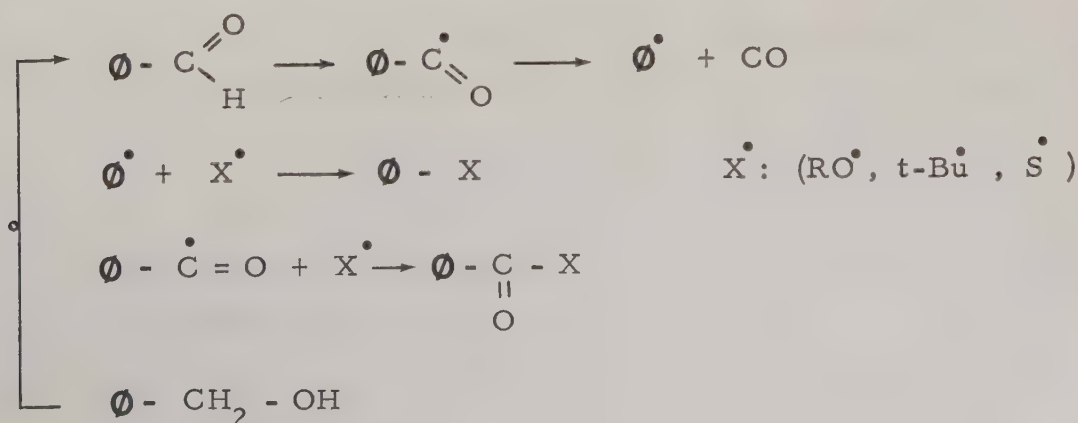
Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le benzaldéhyde.

La figure 23 représente $\log (\text{ROOH}) = f(t)$; on constate que lorsque l'hydroperoxyde est décomposé à 80 %, la constante de vitesse diminue. La diminution de la constante de vitesse est due à la formation d'un inhibiteur.

On sait que l'addition du phénol (exp. n° 62) n'a pas modifié la constante de vitesse ; donc il ne joue pas le rôle d'inhibiteur il reste seulement les radicaux phényle qui peuvent inhiber la décomposition suivant la réaction ci-dessous :



Les radicaux phényle peuvent prendre naissance à partir de l'alcool benzylique et également à partir de benzaldéhyde.



Cette étape de terminaison supplémentaire qui devient importante pour des taux de conversion élevés se répercute sur la valeur de la constante de vitesse apparente k , et entraîne la diminution de cette dernière.

La formation de monoxyde de carbone a été détectée en phase gazeuse par l'analyse d'un échantillon de cette phase par spectrométrie de masse. Le pic $p + 1$ à $m/e = 29$ est la preuve de formation de CO . La présence de N_2 résiduel dans le spectromètre de masse nous obligeant à considérer le pic $m/e = 29$ isotopique.

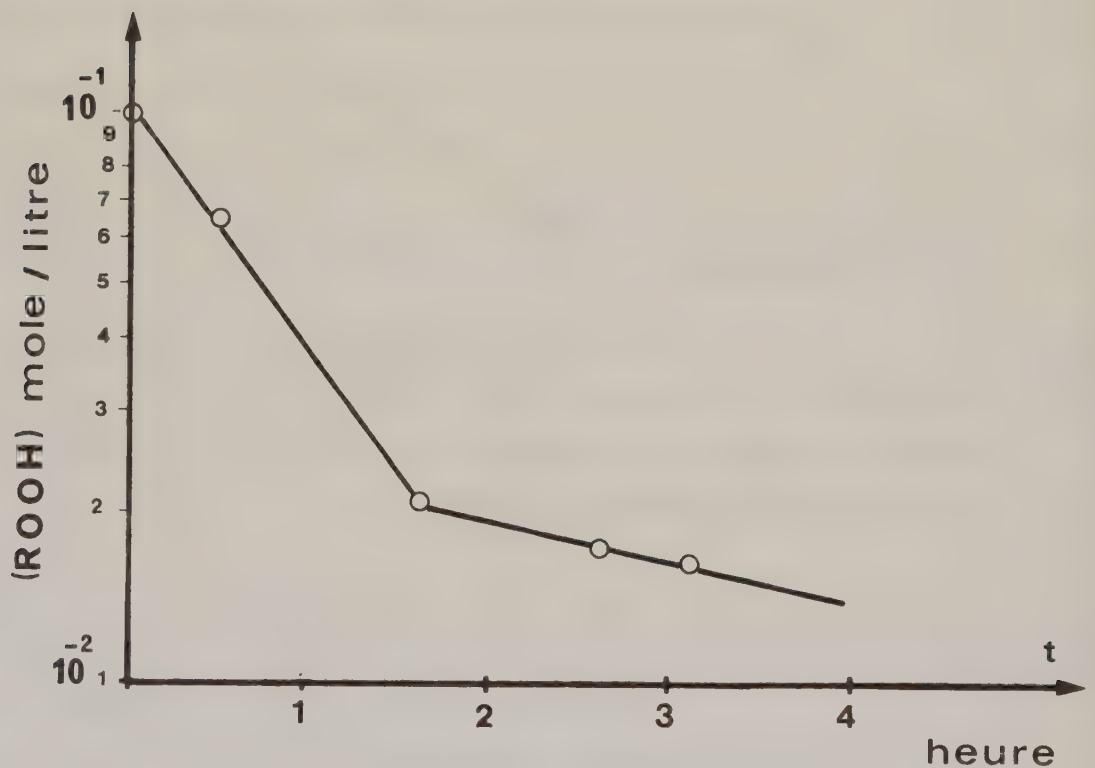


Figure 23.

3 - Etude cinétique de la décomposition de l'H.P.M.P.B.
dans les alcools primaires linéaires.

Nous avons étudié la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires linéaires suivants :

- a) n-butanol
- b) n-pentanol
- c) n-heptanol

a) Le solvant est le n-butanol.

Le tableau ci-dessous résume les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus :

Tableau 31.

Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m./l.		$k \cdot 10^5 \text{ }^{(a)}$ $\text{sec}^{-1} \cdot (\text{m./l.})^{1/2}$	$t_{1/2}$ Heure
			Initiale	Finale		
45	80 ± 0.3	16	0.097	0.024	0.59 ± 0.05	8.6
43	100 ± 0.3	4.5	0.097	0.003	3.4 ± 0.2	1.5
47	100 ± 0.3	7	0.465	0.08	3.3 ± 0.1	3.3
49	100 ± 0.3	9.5	0.418	0.003	3.8 ± 0.2	2.8
44	125 ± 0.3	1	0.097	0.001	18.5 ± 1	0.27

a) La constante de vitesse de la réaction d'ordre $1/2$

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le n-butanol.

La figure 24 représente les courbes $\log (\text{ROOH}) = f(t)$ à 80 , 100 et 125 °C. On constate qu'elles ne sont pas des droites. De même la figure 25 représente $\log (\text{ROOH}) = f(t)$ à 100° C, pour des concentrations initiales différentes de l'H.P.M.P.B. . D'après ces courbes on déduit que l'ordre par rapport à l'H.P.M.P.B. n'est pas un, comme c'était le cas jusqu'à présent.

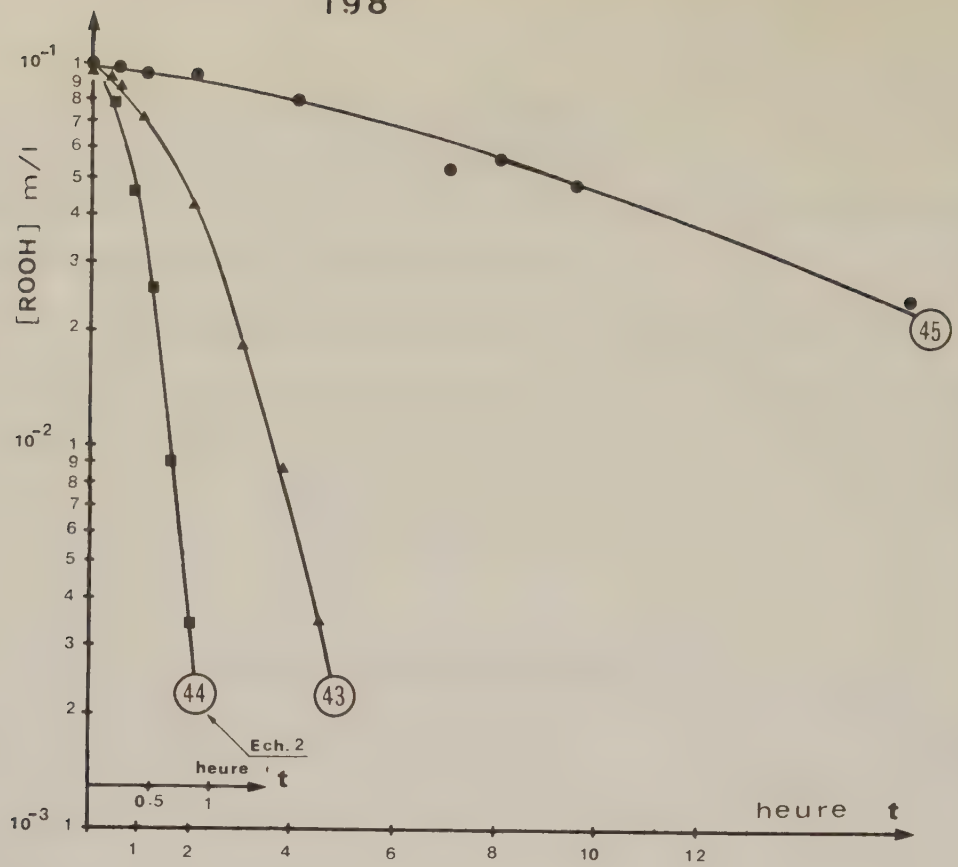


Figure 27.

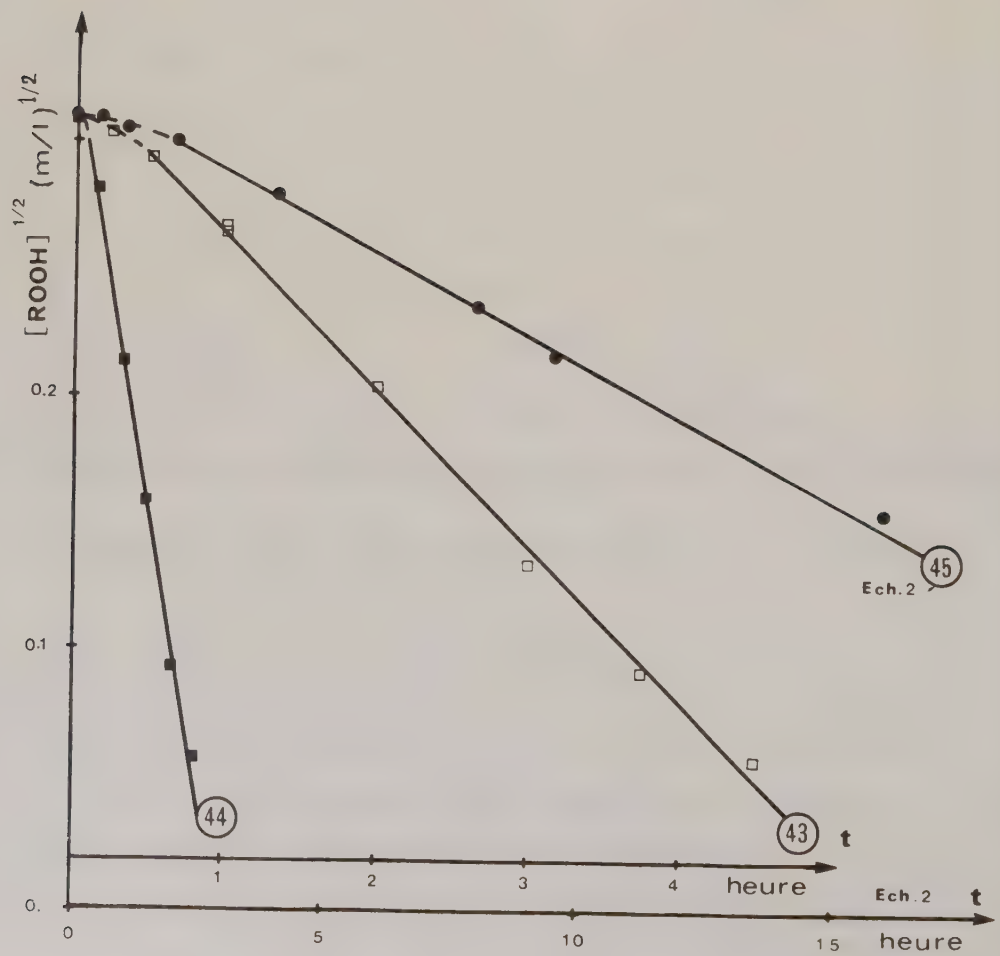


Figure 24.

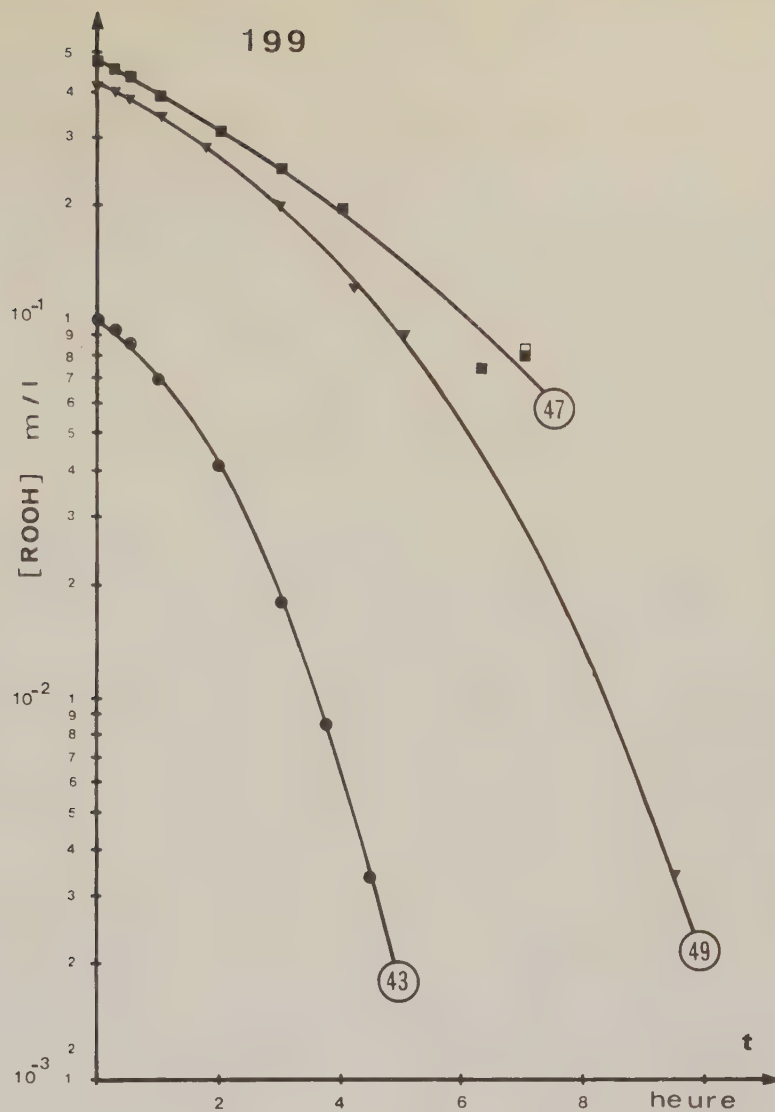


Figure 25.

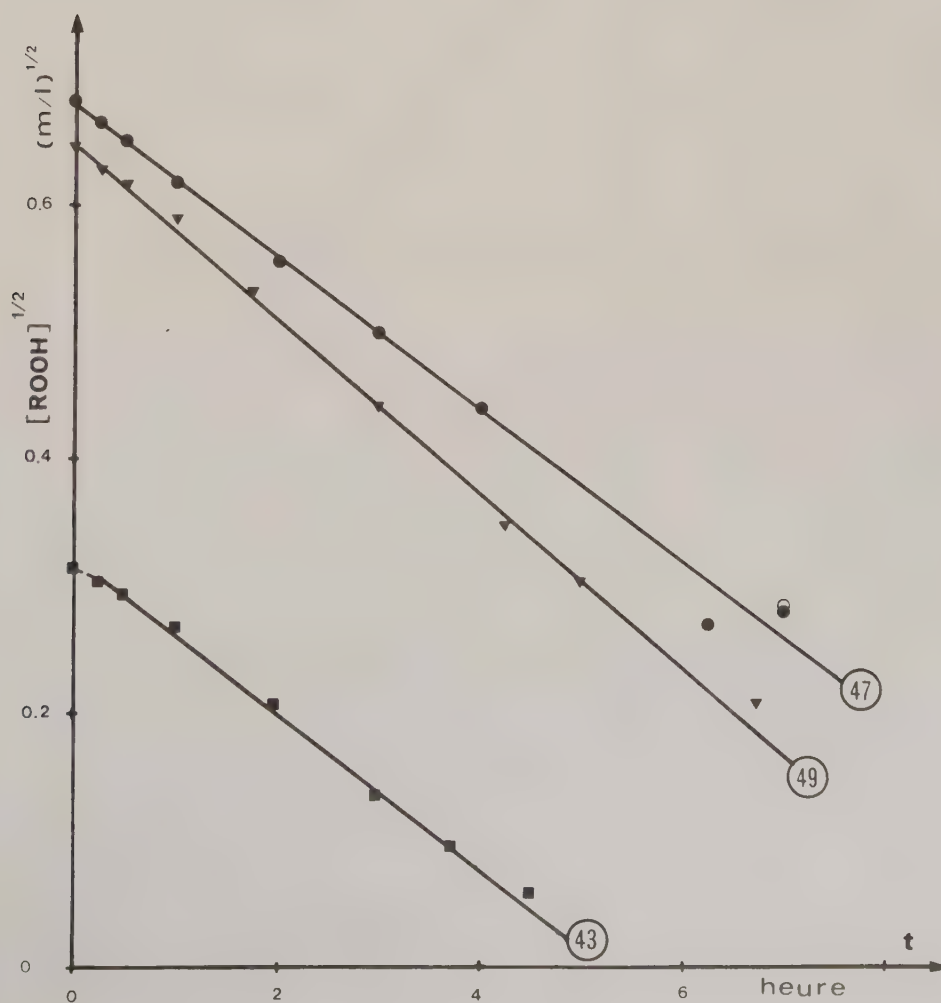


Figure 26.

Les figures 26 et 27 représentent les courbes $(\text{ROOH})^{1/2} = f(t)$; les courbes obtenues sont des droites, l'ordre par rapport à l'hydroperoxyde est $1/2$. La figure 26, montre que la concentration initiale de l'H.P.M.P.B. est sans influence sur la constante de vitesse.

La figure 28 représente $\log k = f(1/T)$, on en déduit :

$$E_a = 21.2 \pm 0.6 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H^\ddagger = 20 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S^\ddagger = -24 \text{ u. e. à } 100^\circ \text{ C}$$

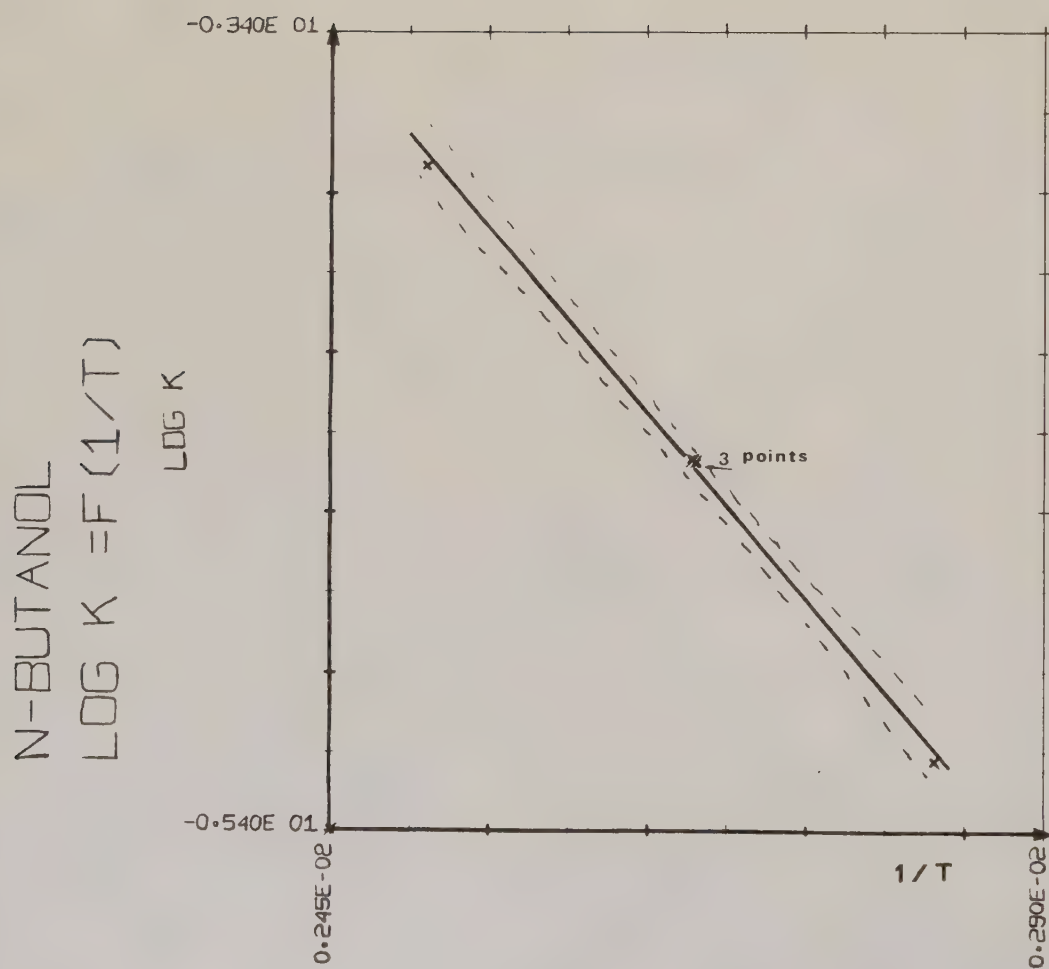


Figure 28.

b) Le solvant est le n-pentanol.

Le tableau ci-dessous montre les conditions ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 32.

Exp. n°	T °C	t heure	(ROOH) m./l.		$k \cdot 10^5$ $\text{sec}^{-1} (\text{m./l.})^{1/2}$	$t_{1/2}$ heure
			Initiale	Finale		
66	105 $\pm$ 0.3	-	0.098	0.011	1.9 $\pm$ 0.1	2.66
69	109.7 $\pm$ 0.3	3.50	0.097	0.016	3.0 $\pm$ 0.1	1.71
65	114.8 $\pm$ 0.4	2.75	0.096	0.018	3.7 $\pm$ 0.1	1.35
68	119.2 $\pm$ 0.4	2.	0.096	0.02	5.0 $\pm$ 0.1	1.
67	123.9 $\pm$ 0.4	1.	0.097	0.04	7.3 $\pm$ 0.1	0.7

* Constantes de vitesse apparente d'ordre 1/2, par rapport à l'hydroperoxyde.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le n-pentanol.

La figure 29 représente $(\text{ROOH})^{1/2} = f(t)$ à différentes températures. Les courbes obtenues sont des droites, l'ordre par rapport à l'H.P.M.P.B. est 1/2.

La figure 30 représente $\log k = f(1/T)$; de cette droite on déduit :

$$E_a = 20.1 \pm 1.2 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H^\ddagger = 20 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S^\ddagger = -27 \text{ u.e. à } 100^\circ \text{ C.}$$

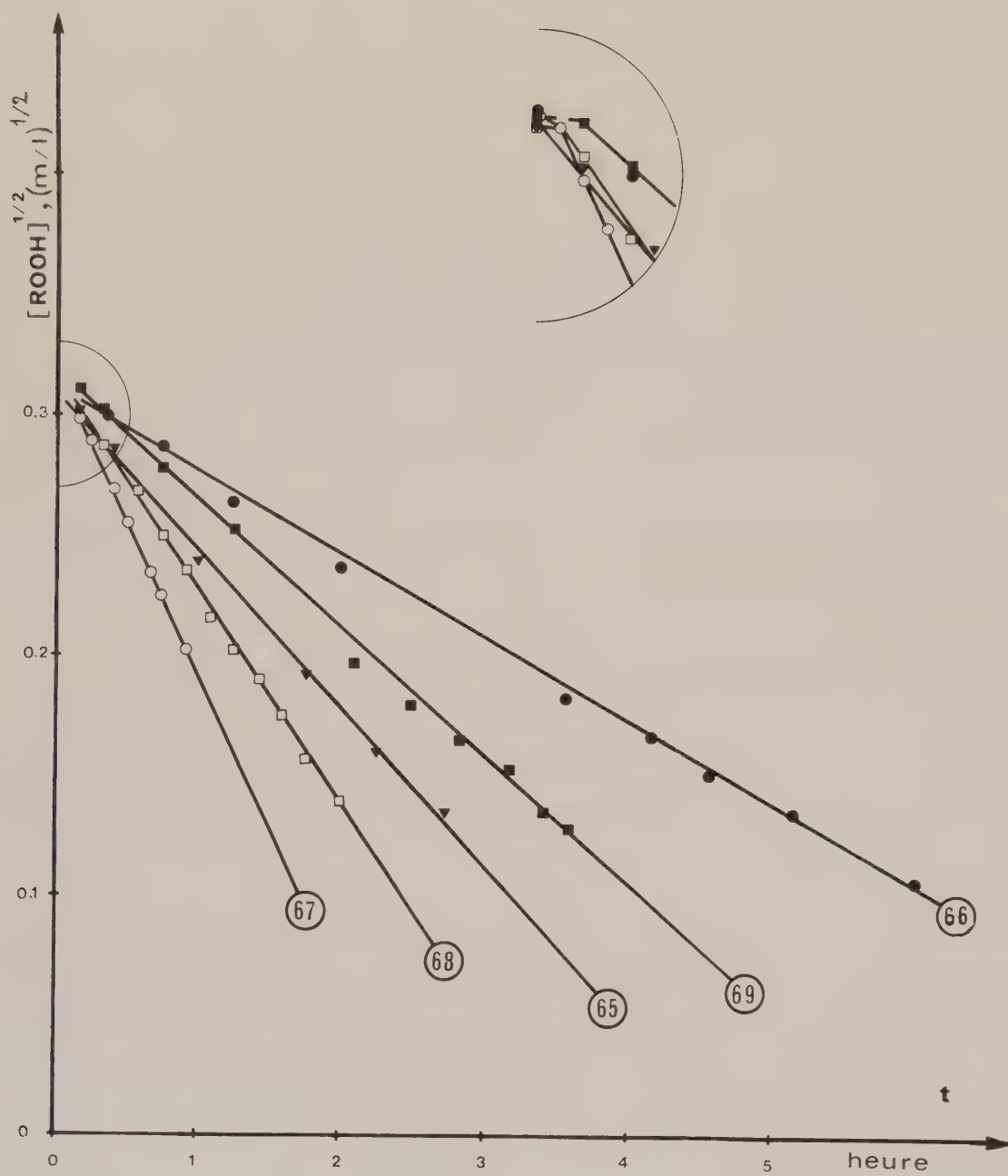


Figure 29.

N-PENTANOL $D \cdot T = -68$
 $(ROOH) \cdot t^{1/2} = F(T)$

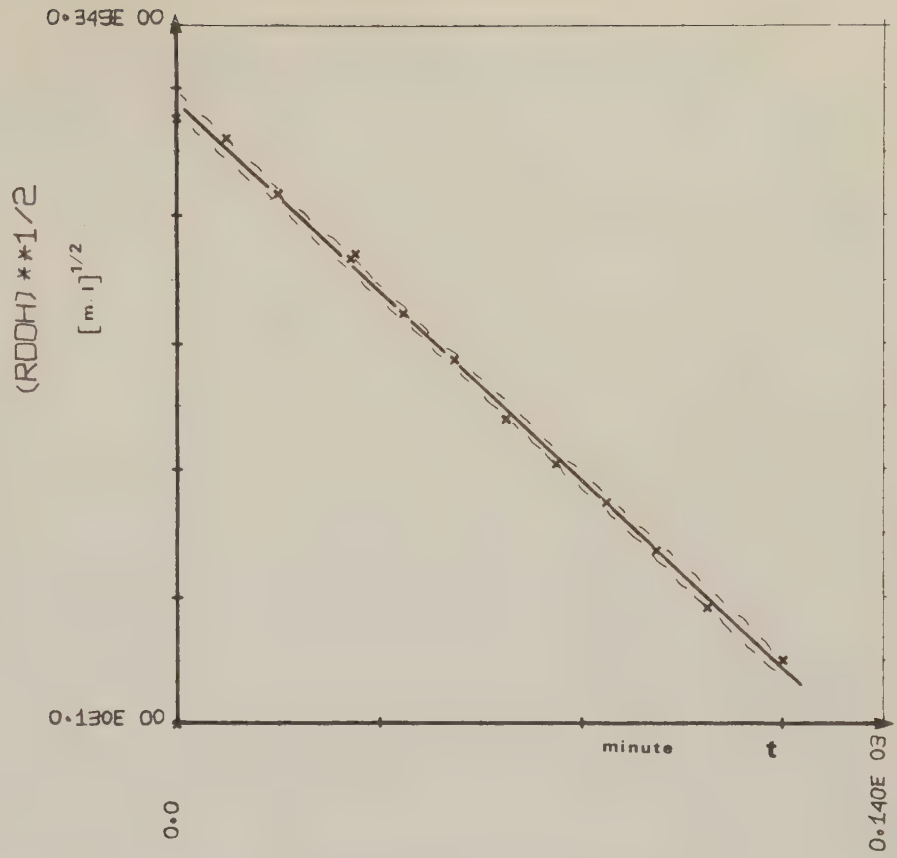


Figure 29.

N-PENTANOL
 $\log K = F(1/T)$

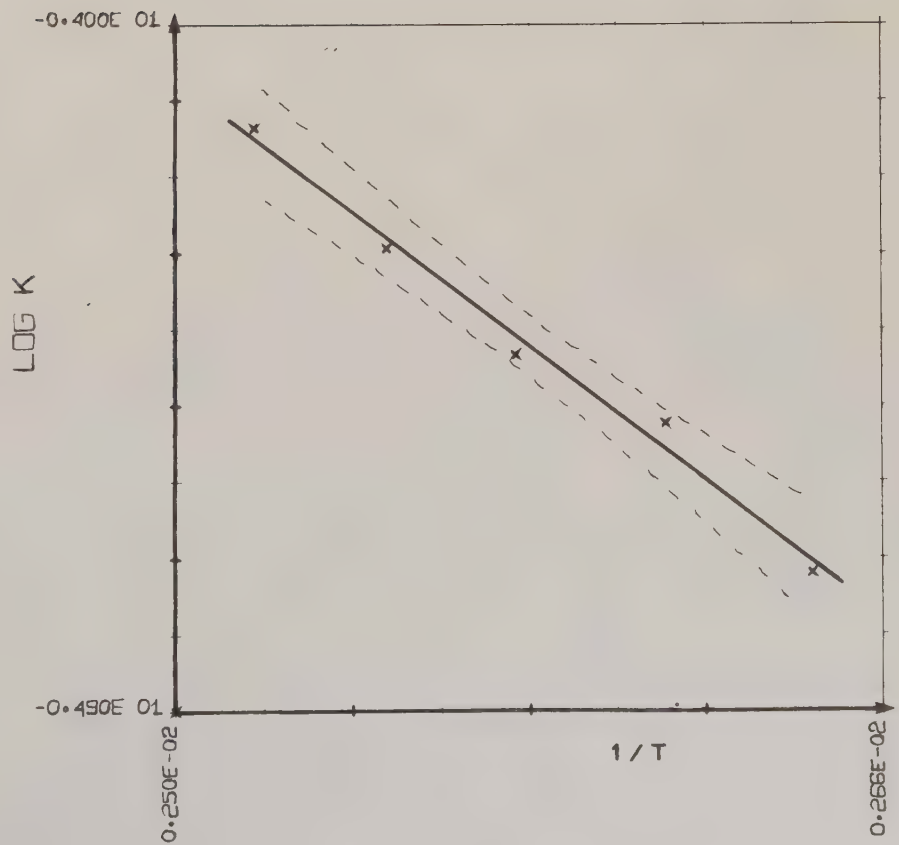


Figure 30.

c) Le solvant est le n-heptanol.

Le tableau suivant résume les conditions opératoires ainsi que les résultats obtenus.

Tableau 33.

Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m. / l.		$k \cdot 10^5$ -1 1/2 sec (m./l.)	$t_{1/2}$ Heure
			Initiale	Finale		
58	105.5 ± 0.3	6.	0.098	0.008	2.0 ± 0.2	2.55
56	115.0 ± 0.5	4.	0.092	0.003	3.4 ± 0.2	1.4
57	122.0 ± 0.4	2.25	0.101	0.003	5.6 ± 0.2	0.9
55	$130. \pm 0.5$	1.5	0.098	0.002	9.7 ± 0.2	0.5

* Constante de vitesse apparente d'ordre 1/2.

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le n-heptanol.

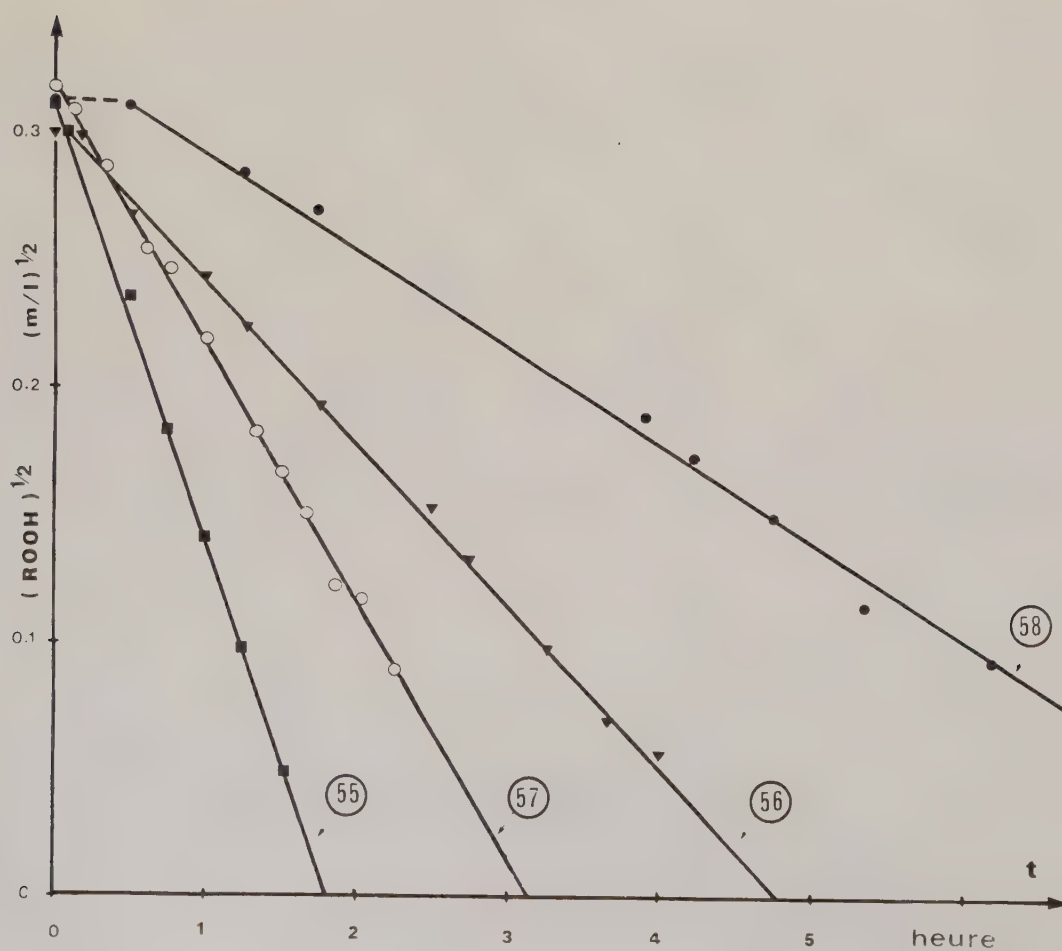


Figure 31.

La figure 31, montre les courbes $(\text{ROOH})^{1/2} = f(t)$;
ce sont des droites , donc l'ordre par rapport à l'H.P.M.P.B. est $1/2$.

La figure 32 représente $\log k = f(1/T)$, de cette droite
on déduit :

$$E_a = 19.5 \pm 0.7 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta H^\ddagger = 19 \text{ kcal/mole}$$

$$\Delta S^\ddagger = -31 \text{ u. e. à } 100^\circ \text{ C.}$$

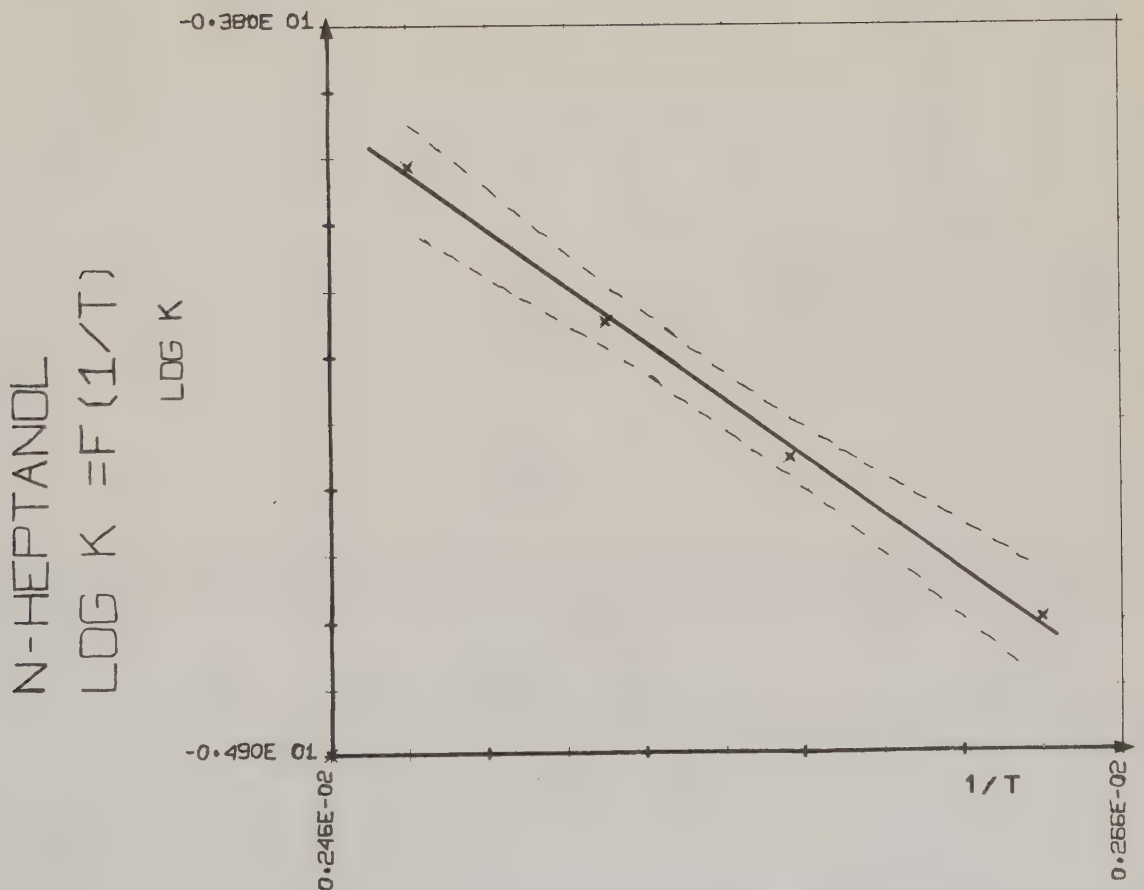


Figure 32.

Calcul de l'ordre global.

L'ordre global n a été également calculé par la relation:

$$\ln V = \ln k + n \ln (\text{ROOH})$$

Le tableau 33 a résume ces résultats dans le cas des alcools primaires linéaires.

Tableau 33 a.

Exp. n°	Solvant	T °C	n
57	n-Heptanol	122	0.49 (a)
43	n-Butanol	100	0.44 (a)
43	"	"	0.49 (b)
49	"	"	0.42 (a)
49	"	"	0.48 (b)

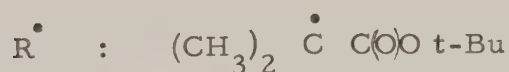
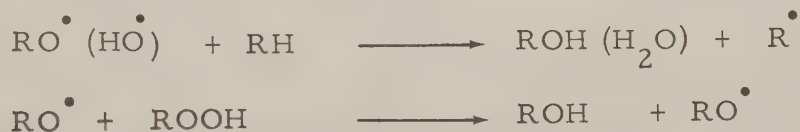
a) Calculé à partir de 35 points

b) Calculé à partir de 11 points.

4 - Décomposition dans le méthyl-2 propionate de t-butyle.

Cette étude est intéressante car elle peut nous renseigner sur la vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B. lors de sa synthèse par l'autoxydation du méthyl-2 propionate de t-butyle.

Le méthyl-2 propionate de t-butyle est le solvant type qui possède un hydrogène labile (RH) par l'abstraction de cet hydrogène il donne naissance au radical carbo t-butoxy-2 propyl-2 ; le radical ainsi formé induit la décomposition de l'hydroperoxyde, comme les alcools primaires et secondaires.



La constante de vitesse de la partie non induite n'étant pas mesurable nous présentons dans le tableau 34 , la constante de vitesse apparente de premier ordre de la partie induite (figure 33).

Tableau 34.

Exp. n°	T °C	t Heure	(ROOH) m. / l.		k 10 ⁵ sec. ⁻¹	t _{1/2} Heure
			Initiale	Finale		
83	100. ± 0.3	24.5	0.13	0.08	0.5 ± 0.1	38.5
81	111.9 ± 0.3	24	0.1	0.03	2.1 ± 0.2	9.3
80	118.9 ± 0.3	19	0.11	0.013	4.1 ± 0.2	4.7

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans le méthyl-2
propionate de t-butyle.

La figure 34 représente $\log k = f(1/T)$, d'après l'équation d'Arrhénius :

$$E_a = 31.7 \text{ kcal/mole}$$

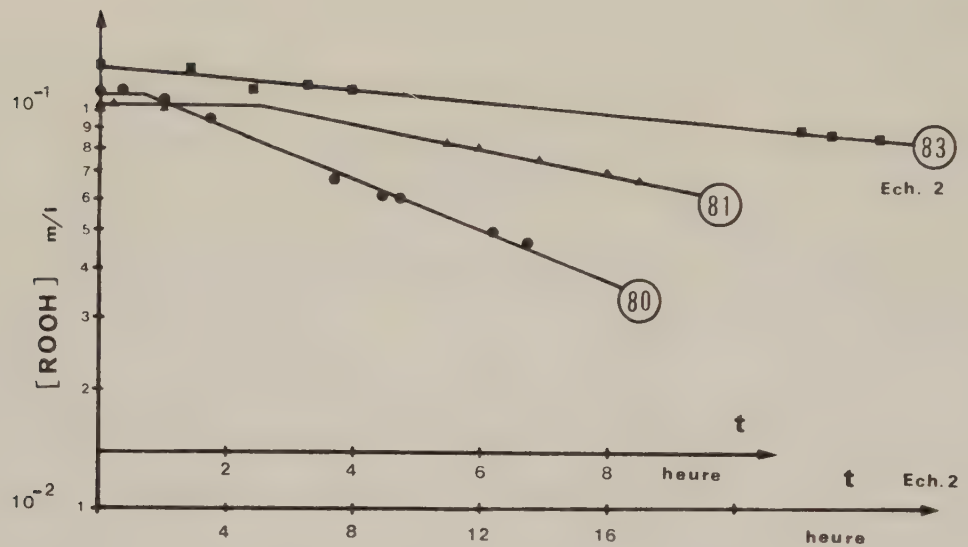


Figure 33.

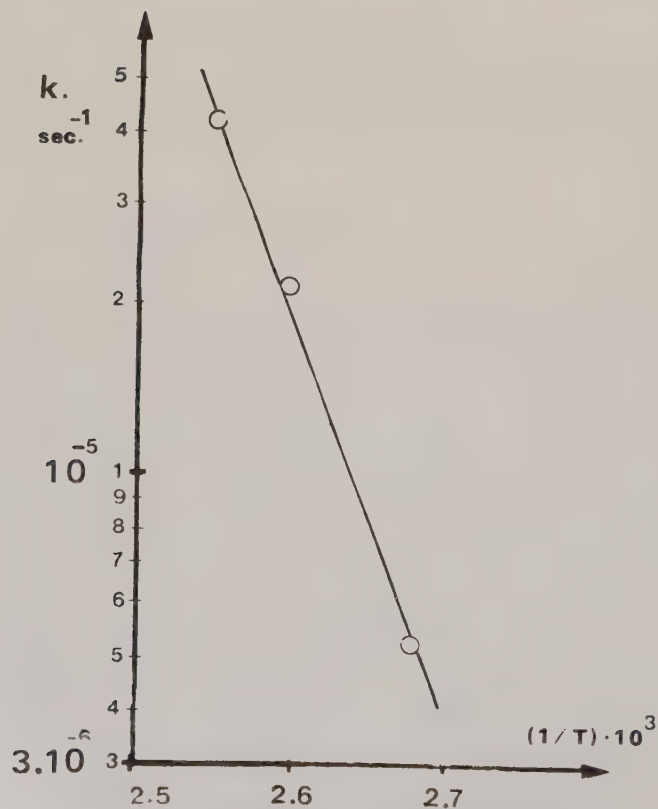


Figure 34.

5 - Tableaux récapitulatifs.

Dans les tableaux 35 et 36, nous donnons les valeurs du temps de demi-vie et de l'énergie d'activation de l'H.P.M.P.B. dans les alcools. Le temps de demi-vie est de l'ordre de 3 heures dans les alcools primaires et secondaires et 30 fois plus dans le t-butanol. L'énergie d'activation et la constante absolue (A) de la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde dans les alcools sont de l'ordre de 21 kcal/mole et 10^7 sec^{-1} . Rappelons que pour la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde de t-butyle dans le n-butanol $E_a = 20 \text{ kcal/mole}$ et $A = 5 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ (56).

- Si on porte $\log k_{\text{obs.}}$ en fonction de $(D-1)/(2D+1)$, on constate que la constante de vitesse observée diminue quand la constante diélectrique du milieu augmente (figure 35.).

La diminution de $k_{\text{obs.}}$ dans les alcools purs quand la constante diélectrique de l'alcool augmente, en contradiction avec les résultats de la figure 9^{p.128} - solvant inerte - et les figures 44, 45^{p.250} - mélanges de solvants - n'est pas surprenant.

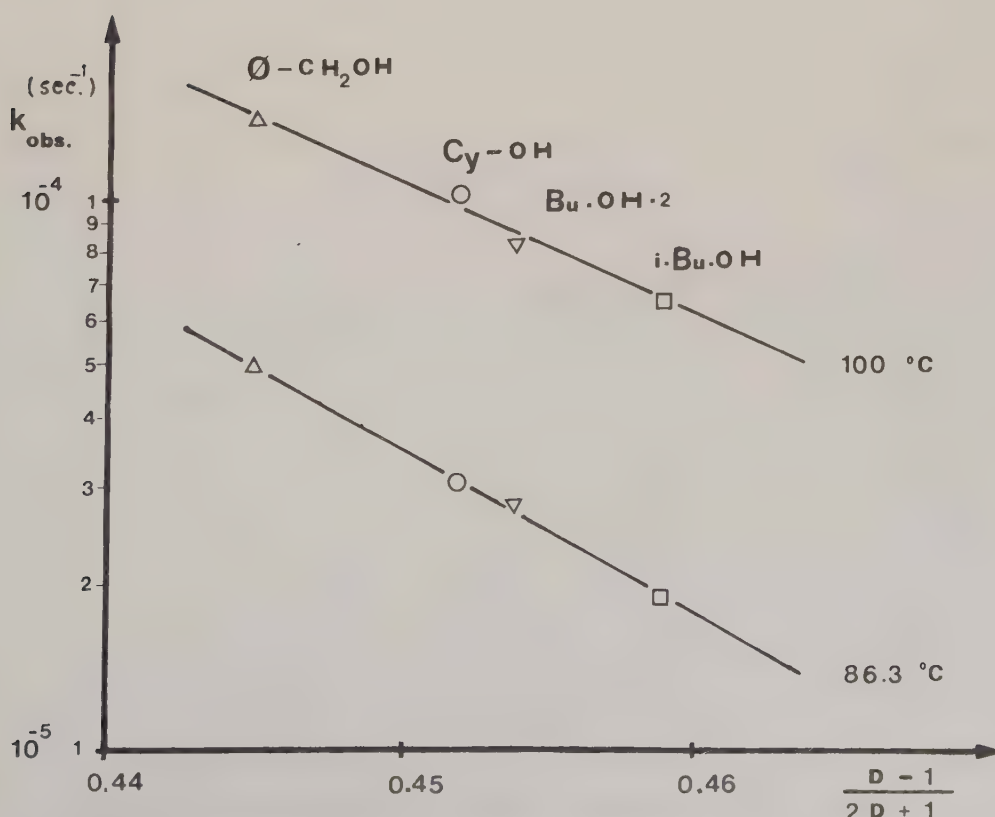


Figure 35.

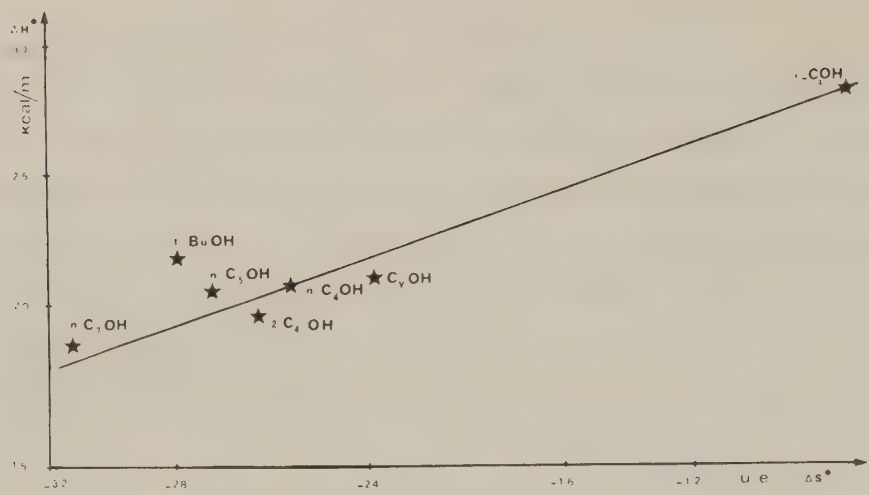


Figure 36.

S O L V A N T	$k \cdot 10^5$ sec. ⁻¹	$t_{1/2}$ Heure	D 25 °C	$\frac{D - 1}{2D + 1}$
t-Butanol	0.18	102.	10.9	0.434
Méthyl-2 propionate de t-Bu	0.49	38.5		
Butanol-2	8.	2.4	15.8	0.454
Cyclohexanol	9.9	1.9	15.	0.452
i-Butanol	6.4	3.0	17.7	0.459
Phényl-2 propanol-1 $\neq$	1.5	12.3		
Alcool benzylique	13.5	1.4	13.1	0.445
n-Butanol	3.4 $\times$	1.5	17.1	0.457
n-Pentanol	1.3 $\times$	3.9	13.9	0.448
n-Heptanol	1.35 $\times$	3.8	12.	0.44

$\neq$ à 115 °C

$\times$ sec⁻¹ (m./l.)^{1/2}, C₀ = 0.1 m/l

Tableau 35.

Constante de vitesse mesurée et temps de demi-vie
de l'H.P.M.P.B. dans les alcools à 100° C.

Tableau 36

A L C O O L S										
		3-aire	2-aire		1-aire ramifiés			1-aire linéaire		
	R-H	t-Butanol	Butanol-2	Cyclohexanol	i-Butanol	ϕ -CH ₂ -OH	$\begin{matrix} \text{H} \\ \\ \text{Me}-\text{C} \\ \\ \phi \end{matrix}$ CH ₂ -OH	n-Butanol	n-Pentanol	n-Hept
Ordre / à 1'H.P.M.P.B.	1	1	1	1	1	1	1	1/2	1/2	1/2
E _a	31.7	21.9 ± 0.2	20.5 ± 2.0	21.4 ± 1.0	26.9	21.3	-	21.2 ± 0.6	20.1 ± 1.2	19.6 ± 0.7
kcal/mole								*	*	*
log(A/sec. ⁻¹)		7.1 ± 0.12	7.8 ± 1.3	8.5 ± 0.9				7.9 ± 0.4	6.9 ± 0.8	6.6 ± 0.5
ΔH [‡]		21.3	19.6	20.7	26.4			20.5	20.3	18.7
kcal/mole										
ΔS [‡]		-28.	-25.4	-21.7	-7.4			-24.4	-26.9	-31.1
u.e. à 100°C										

‡ Méthyl-2 propionate de t-butyle . * log (A/ sec⁻¹ (m./l.)^{1/2})

En effet, la figure 43^{p 248} montre la variation de $\log(k_{\text{obs.}})$ en fonction des fractions molaires de l'alcool dans le chlorobenzène. On constate que la vitesse augmente rapidement, passe par un maximum puis diminue pour de fortes concentrations de l'alcool.

La diminution de $k_{\text{obs.}}$ dans les alcools purs en fonction de la constante diélectrique et, la deuxième partie de la figure 43 peuvent s'expliquer par la solvation des radicaux ($\text{RO}^\bullet$), ($\text{S}^\bullet$) et ($\text{t-Bu}^\bullet$), (cf. chap. II, 2ème partie C et D).

La solvation défavorise les réactions bimoléculaires ; l'approche du radical se fait difficilement. Donc, pour l'abstraction, les réactions 2 et 6 et pour la décomposition induite de l'hydroperoxyde, les réactions 3 et 5 sont défavorisées, par contre, la réaction de β -scission (réaction 4) est favorisée.

Globalement dans une séquence de propagation, comprenant la réaction de β -scission plus la réaction d'abstraction, la première sera favorisée si le solvant est polaire, la seconde sera favorisée si le solvant est peu polaire. La combinaison des deux réactions conduit à k observé.

La figure 36 représente $\Delta H^\ddagger = f(\Delta S^\ddagger)$, l'erreur commise sur la mesure de la pente et par conséquent sur la température iso-cinétique (cf. chap. II, 3ème partie) est importante, de sorte que la valeur de $T_i = 80^\circ \text{C.}$ est sans signification. En outre, les courbes d'Eyring ($\log(k/T) = f(1/T)$) ne sont pas concourantes. Donc pour la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les solvants cités, il n'existe pas de température i-cinétique.

E - EXPRESSION DE L'EQUATION DE VITESSE DE DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXY-2 METHYL-2 PROPIONATE DE t-BUTYLE DANS LES ALCOOLS -

A partir des équations mises en jeu nous rechercherons une expression cinétique qui soit en accord avec l'expérience. Il nous semble important de citer les travaux déjà effectués par E. S. HUYSER et coll. (38, 42, 53), sur la décomposition induite radicalaire du peroxyde de t-butyle dans les alcools. Certes les hydroperoxydes diffèrent des peroxydes par leurs mécanismes de décomposition. Néanmoins, il existe certaines analogies en particulier la cinétique trouvée est de premier ordre dans les deux cas par rapport aux percomposés (sauf pour les alcools primaires linéaires).

1 - LOI CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DU PEROXYDE DE t-BUTYLE DANS LES ALCOOLS PRIMAIRES ET SECONDAIRES -

En 1964, E. S. HUYSER et coll. (42), sans tenir compte de la réaction de β -scission des radicaux alcoyle proposent un schéma cinétique pour la décomposition du peroxyde de t-butyle dans les alcools primaires et secondaires. Les auteurs proposent une loi cinétique qui est de premier ordre par rapport au peroxyde si on envisage comme étape de terminaison, la réaction 4, p.214.

$$I - \quad - \frac{d(\text{ROOR})}{dt} = \left[k_3 + \left(\frac{k_3}{k_1} + \frac{k_1}{2k_3} \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{2k_2 k_3 (R_2^2 \text{CHOH})}{k_1 \cdot k_4}} \right) \right] (\text{ROOR})$$

Si on admet que l'étape de terminaison est la réaction 6 l'expression de l'équation de vitesse est d'ordre 3/2 par rapport au peroxyde.

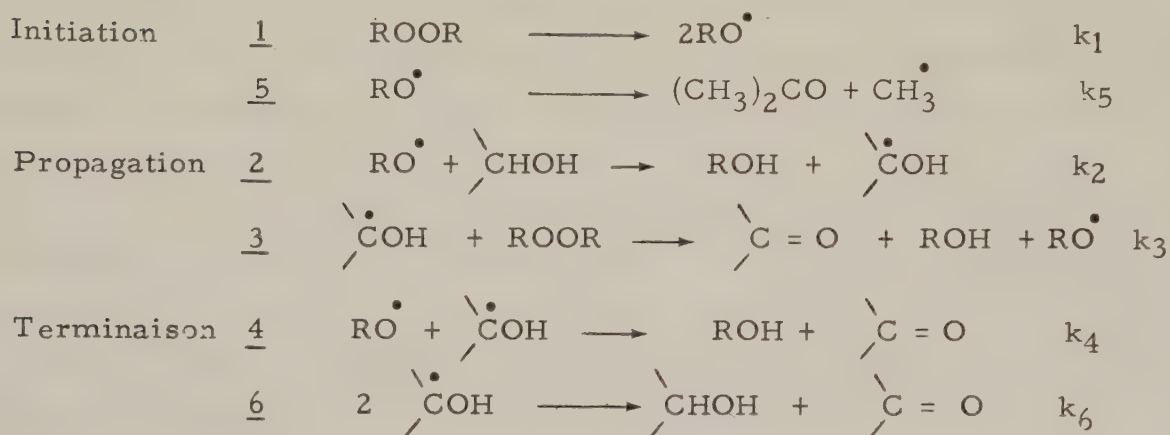
$$II - \quad - \frac{d(\text{ROOR})}{dt} = k_1^{1/2} (\text{ROOR}) + k_3 \left(\frac{k_1}{2k_6} \right)^{3/2} (\text{ROOR})$$

Si les ordres de la réaction de décomposition du peroxyde de t-butyle sont corrects, la loi cinétique trouvée est inexacte. En 1969, E. S. HUYSER et coll. (38) (53) publient l'expression convenable qui sera également donné par S. H. ONG et coll. (54) pour la décomposition du peroxyde de t-butyle dans les benzyle méthyl éthers substitués.

$$\text{III} - \frac{-d(\text{ROOR})}{dt} = \left[k_1 - \frac{k_1}{4} \pm \frac{k_1}{4} \left(1 + 8 \frac{k_2 \cdot k_3}{k_1 \cdot k_4} (\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH})^{\frac{1}{2}} \right) \right] (\text{ROOR})$$

Nous allons établir l'expression cinétique pour la décomposition du peroxyde de t-butyle dans les alcools secondaires, en tenant compte de la réaction de β -scission des radicaux alcoyle.

Soit ROOR le peroxyde de t-butyle.



d'où

$$\text{I} - \quad -d(\text{ROOR})/dt = (\text{ROOR}) \left[k_1 + k_3 (\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH}) \right]$$

On envisage le cas où l'étape de terminaison prépondérante est la réaction 4, et que les radicaux méthyle ne participent pas à la réaction en chaîne.

En supposant vérifiée l'approximation des états quasi-stationnaires pour les radicaux alcoyle ($\text{RO}^\bullet$) et hydroxy-alcoyle ($\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$) on obtient deux équations à partir desquelles on peut calculer la valeur de ($\text{R}_1\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{OH}$) d'où :

$$\text{VI} - \quad \frac{-d(\text{ROOR})}{dt} = (\text{ROOR}) \left[k_1 - \frac{k_1}{2} - \frac{k_3 k_5}{4k_4} \pm \frac{k_1}{2} \Delta^{1/2} \right]$$

$$\text{avec : } \Delta = \left(1 + \frac{k_3 k_5}{2k_1 k_4} \right)^2 + 4 \frac{k_2 k_3}{k_1 k_4} (\text{R}_1\text{R}_2\text{CHOH})$$

L'équation VI se simplifie si on ne tient pas compte de la réaction de β -scission des radicaux alcoyle ($\text{RO}^\bullet$).

Au quel cas $k_5 = 0$ et l'équation VI devient :

$$\text{V} - \quad \frac{-d(\text{ROOR})}{dt} = (\text{ROOR}) \left[k_1 - \frac{k_1}{2} \pm \frac{k_1}{2} \left(1 + 4 \frac{k_2 k_3}{k_1 k_4} (\text{SH}) \right)^{1/2} \right]$$

L'équation V est identique à l'équation III si dans l'étape d'initiation on adopte pour la vitesse de formation des radicaux alcoyle $\frac{d(\text{RO}^\bullet)}{dt}$ la valeur $2 k_1 (\text{ROOR})$ au lieu de $k_1 (\text{ROOR})$ retenue par E. S. HUYSER (38, 53) et S. H. ONG (54)

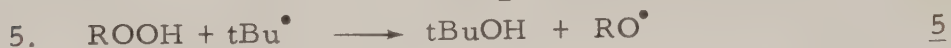
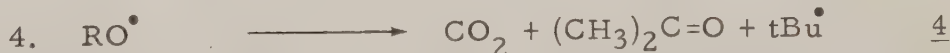
2 - LOI CINETIQUE DE DECOMPOSITION DE L'H. P. M. P. B. DANS LES ALCOOLS SECONDAIRES -

Nous allons établir la loi de vitesse de décomposition de l'H. P. M. P. B. dans les alcools secondaires à partir des réactions présentées. Les étapes d'initiation et de propagation sont formées de six réactions auxquelles s'ajoutent les réactions de terminaison.

Initiation :



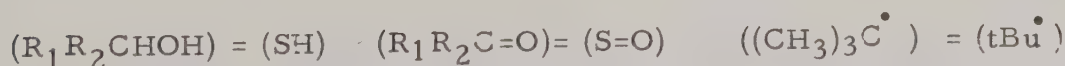
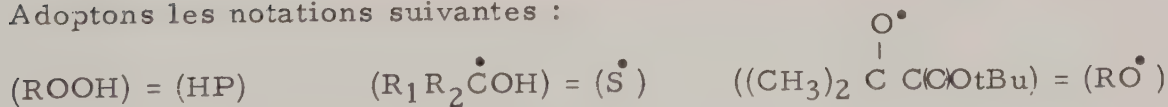
Propagation :



Terminaison:



Adoptons les notations suivantes :



Posons : $k_5 (\text{HP})/k_6 (\text{SH}) = X$ et $k_2 (\text{SH})/k_4 = \epsilon$

La vitesse de disparition de l'H. P. M. P. B. est donnée par l'équation suivante :

$$v = -d(\text{ROOH})/dt = (\text{ROOH}) \left[k_1 + k_3 (\dot{\text{S}}) + k_5 (\text{tBu}^\bullet) \right]$$

Au chapitre III, 3° partie, tableau - 24 . nous avons démontré que ϵ est inférieur à 1, calculons la valeur de X. Car dans la suite on fera appel au terme X qui sera comparé avec un .

$$\text{Calcul de } \frac{k_5 \cdot (\text{HP})}{k_6 \cdot (\text{SH})} = X$$



$$\text{à } t = t_0 : (\text{HP}) = (\text{HP})_0 = a, \quad (\text{SH}) = (\text{SH})_0 \quad (\text{HP}) \equiv (\text{ROOH})$$

$$(\text{tBuOH}) = (\text{SOH}) = 0$$

$$\text{à } t = t_f : (\text{HP}) = a - u \quad (\text{SH}) = (\text{SH}) \simeq (\text{SH})_0$$

$$(\text{tBuOH}) = v, \quad (\text{SOH}) = w, \quad u = v + w$$

Le solvant est en excès de sorte qu'on peut considérer que $(\text{SH}) \simeq (\text{SH})_0$

$$d(\text{tBuOH})/dt = k_5 (\text{tBu}^\bullet) (\text{HP})$$

$$d(\text{SOH})/dt = k_3 (\text{S}^\bullet) (\text{HP})$$

en faisant le rapport on obtient :

$$\text{I} \quad \frac{dw}{dv} = \frac{k_3}{k_5} \cdot \frac{(\text{S}^\bullet)}{(\text{tBu}^\bullet)}$$

Si les chaînes sont longues on a les deux relations suivantes :

$$d(\text{tBu}^\bullet)/dt = k_4(\text{RO}^\bullet) - k_5(\text{tBu}^\bullet)(\text{HP}) - k_6(\text{tBu}^\bullet)(\text{SH}) = 0$$

$$d(\text{S}^\bullet)/dt = k_6(\text{tBu}^\bullet)(\text{SH}) - k_3(\text{S}^\bullet)(\text{HP}) + k_2(\text{SH})(\text{RO}^\bullet) = 0$$

on en déduit que :

$$\text{II} \quad \frac{(\text{S}^\bullet)}{(\text{tBu}^\bullet)} = \frac{k_6(\text{SH})}{k_3(\text{HP})} \left\{ 1 + \epsilon \left[1 + \frac{k_5(\text{HP})}{k_6(\text{SH})} \right] \right\}$$

Remplaçons $(\text{S}^\bullet)/(\text{tBu}^\bullet)$ par sa valeur dans l'équation I.

$$\frac{dw}{dv} = \frac{k_6(\text{SH})}{k_5(\text{HP})} (1 + \epsilon) + \epsilon$$

$$\text{or } dw = du - dv, \quad (\text{HP}) = a - u$$

posons :

$$\frac{k_6 (\text{SH})}{k_5} = n$$

d'où

$$\frac{du}{dv} = \frac{n + a - u}{(a - u)} (1 + \epsilon)$$

$$\int \frac{a - u}{n + a - u} du = \int (1 + \epsilon) dv$$

$$\left[u + n \ln (n + a - u) \right]_0^u = \left[(1 + \epsilon) v \right]_0^v$$

$$\begin{aligned} n \cdot \ln \frac{n + (\text{HP})}{n + (\text{HP})_0} &= \left[(\text{HP})_0 - (\text{HP}) \right] \left[(1 + \epsilon) \frac{(\text{tBuOH})}{(\text{HP})_0 - (\text{HP})} - 1 \right] \\ &= A \\ &= \left[(\text{HP})_0 - (\text{HP}) \right] \cdot B \end{aligned}$$

Connaissant le deuxième membre il est possible de calculer n par le calcul numérique, tableau 38.

exp. no	Solvant	T°C	(ROOH) m/l		$\frac{\text{tBuOH}}{(\text{HP})_0 - (\text{HP})}$	$-B \cdot 10^{-1}$	$-A \cdot 10^2$	$n \cdot 10^2$	$\frac{k_5}{k_6 (\text{SH})}$
			i.	f.					
25	2-butanol	70	0,485	0,015	0,70	1,75	8,22	3,3	30
35	n-butanol	70	0,442	0,115	0,66	" $\simeq$	5,72	5,3	18.8
34	"	100	"	0,073	0,59	2.1	9,6	7,8	12.8

- Tableau 38 -

Si on considère que le nombre de moles de t-butanol formé par mole d'hydroperoxyde décomposé est indépendant de la concentration initiale d'hydroperoxyde, on peut calculer la valeur de A pour différentes concentrations de l'hydroperoxyde aux températures citées et pour les solvants nommés :

exp. no	Solvant	T°C	(ROOH) m/l		$-B10^1_{(a)}$	$-A.10^2_{(b)}$	$n.10^2$	$\frac{k_5}{k_6(SH)}$	X
			i	f					
37	2-butanol	70	0,24	0,067	1,75	3,02	3,2	31	7.4 → 2
45	n-butanol	80	0,097	0,024	"	1,28	1,1	83	8.5 → 2
43	"	100	"	0,003	2.1	1,97	0,9	110	10 → 0,3

$$a) B = (1 + \epsilon) \frac{(tBuOH)}{(HP)_0 - (HP)}, \quad b) A = B [(HP)_0 - (HP)]$$

Tableau 38a

La valeur de $X = \frac{k_5 (HP)}{k_6 (SH)}$ suivant les concentrations de l'hydro-péroxyde varie de 1 à 10 (excepté pour la décomposition n° 43). Elle est >1 pour un taux de conversion inférieur à 50%.

Nous avons calculé l'expression de la vitesse de décomposition de l'H. P. M. P. B. pour chacune des réactions de terminaison, en considérant que celle-ci est l'étape principale de terminaison.

On applique l'hypothèse des états quasi-stationnaires respectivement aux radicaux $(R\dot{O})$, $(\dot{S})$ et $(t-Bu\dot{O})$. Cette hypothèse suppose que la vitesse de formation des radicaux est égale à leur vitesse de disparition.

Les approximations effectuées sont basées sur le fait que : $\epsilon < 1$ et $X > 1$; deux cas sont possibles $\epsilon X < 1$, $\epsilon X > 1$.

On développera seulement le cas de la réaction 11 (k_e), car c'est la seule réaction de terminaison qui nous donne une expression cinétique en accord avec l'expérience. La prédominance de cette étape de terminaison sera justifiée également en envisageant l'étude théorique d'un schéma de décomposition effectué par M. NICLAUSE et coll (58). Le tableau 37 représente les résultats obtenus.

e - La principale étape de terminaison est constituée par la réaction entre les radicaux t-butyle et alcoyle, réaction 11 -



$$V = -d(\text{ROOH})/dt = (\text{ROOH}) \left[k_1 + k_3 (\dot{\text{S}}) + k_5 (t\text{Bu}^\bullet) \right]$$

$$\begin{aligned} \text{I}_e \quad \frac{d(\text{RO}^\bullet)}{dt} &= k_1 (\text{HP}) - k_2 (\text{RO}^\bullet) (\text{SH}) + k_3 (\text{HP}) (\dot{\text{S}}) - k_4 (\text{RO}^\bullet) \\ &\quad + k_5 (\text{HP})(t\text{Bu}^\bullet) - k_e (t\text{Bu}^\bullet) (\text{RO}) = 0 \end{aligned}$$

$$\text{II}_e \quad \frac{d(\dot{\text{S}})}{dt} = k_2 (\text{RO}^\bullet)(\text{SH}) - k_3 (\text{HP})(\dot{\text{S}}) + k_6 (t\text{Bu}^\bullet) (\text{SH}) = 0$$

$$\text{III}_e \quad \frac{d(t\text{Bu}^\bullet)}{dt} = k_4 (\text{RO}^\bullet) - k_5 (t\text{Bu}^\bullet) (\text{HP}) - k_6 (t\text{Bu}^\bullet)(\text{SH}) - k_e (t\text{Bu}^\bullet)(\text{RO}) = 0$$

$$\text{IV}_e \quad (\text{RO}^\bullet) = \frac{k_1 (\text{HP})}{2k_e (t\text{Bu}^\bullet)}$$

Calculons $(\text{RO}^\bullet)$ et $(\dot{\text{S}})$ en fonction de $(t\text{Bu}^\bullet)$

L'équation III entraîne

$$V_e \quad (\text{RO}^\bullet) = \frac{k_6 (\text{SH}) (t\text{Bu}^\bullet) (1 + X)}{k_4} + \frac{k_1}{2k_4} (\text{HP})$$

En remplaçant $(\text{RO}^\bullet)$ par sa valeur dans l'équation II_e , après simplification on obtient :

$$\text{VI}_e \quad (\dot{\text{S}}) = \frac{k_6 (\text{SH})(t\text{Bu}^\bullet)}{k_3 (\text{HP})} \left[1 + \epsilon (1 + X) \right] + \frac{k_1}{2k_3} \epsilon$$

A partir des équations IV_e et V_e on peut calculer $(t\text{Bu}^\bullet)$

$$(t\text{Bu}^\bullet) = \frac{-1 + (1 + 8 k_4 \beta / k_e)^{1/2}}{4\beta}$$

avec $\beta = \frac{k_5}{k_1} \left(\frac{1 + X}{X} \right)$, quatre cas sont possibles

$$\underline{1^{\circ})} \quad 8 k_4 \beta / k_e > 1 \rightarrow (t\dot{B}\dot{u}) = k \left[\frac{X}{1+X} \right]^{1/2}$$

$$k = (k_4 \cdot k_1 / 2k_e \cdot k_5)^{1/2}$$

A partir de l'équation VI_e on peut calculer $(\dot{S})$.

$$\text{Si } \epsilon X > 1 \Rightarrow (\dot{S}) = \frac{k_5}{k_3} (t\dot{B}\dot{u}) \epsilon + \frac{k_1}{2k_3} \epsilon$$

$$\text{car } 1 + \epsilon(1 + X) \simeq \epsilon X$$

d'où l'équation de la vitesse en remplaçant $(\dot{S})$ et $(t\dot{B}\dot{u})$ par leurs valeurs :

$$\text{VII}_e \quad V = k_1 (\text{HP}) \left[1 + \frac{k_2(\text{SH})}{2k_4} \right] + k_5 \left(\frac{k_1}{2k_5} \frac{k_4}{k_e} \right)^{1/2}$$

$$\left[1 + \frac{k_2(\text{SH})}{k_4} \right] \left[1 + \frac{k_6(\text{SH})}{k_5(\text{HP})} \right]^{-1/2} (\text{HP})$$

ϵ est inférieur à 1, la vitesse d'initiation $k_1 (\text{HP})$ est faible, de sorte que le premier terme peut être négligé, ainsi que $1/X$ devant 1.

D'où l'expression simplifiée de la vitesse.

$$\parallel V = \left(\frac{k_1 k_4 k_5}{2k_e} \right)^{1/2} (\text{HP})$$

$$\text{Si } \epsilon X < 1 \Rightarrow (\dot{S}) = \frac{k_5}{k_3} \frac{(t\dot{B}\dot{u})}{X} + \frac{k_1}{2k_3} \epsilon$$

d'où V

$$\text{VIII}_e \quad V = k_1 (\text{HP}) \left(1 + \frac{\epsilon}{2} \right) + k_5 \left(\frac{k_1 k_4}{2k_5 k_e} \right)^{1/2} \left[1 + \frac{k_6(\text{SH})}{k_5(\text{HP})} \right]^{1/2} (\text{HP})$$

De même que précédemment on négligera le premier terme. De plus $1/X < 1$ car $X > 1$, d'où

$$\parallel V \simeq \left(\frac{k_1 k_4 k_5}{2k_e} \right)^{1/2} (\text{HP})$$

$$2^{\circ}) \quad 8k_4 \beta / k_e > 1 \quad \rightarrow \quad (tBu^{\bullet}) = \frac{k_4}{k_e}$$

$$\text{Si } \epsilon X > 1 \quad \text{VI} \quad \Rightarrow \quad (\dot{S}) = \frac{k_5}{k_3} (tBu^{\bullet}) \epsilon + \frac{k_1}{2k_3} \epsilon$$

d'où l'équation de la vitesse.

$$\text{IX}_e \quad V = k_1 (HP) \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) + \frac{k_4}{k_e} k_5 (1 + \epsilon) (HP)$$

$$V \simeq \frac{k_4 k_5}{k_e} (HP)$$

$$\text{Si } \epsilon X > 1 \quad \text{équation VI} \Rightarrow (\dot{S}) = \frac{k_5 (tBu^{\bullet})}{k_3 X} + \frac{k_1}{2k_3} \epsilon$$

d'où l'équation de la vitesse

$$\left\{ \begin{array}{l} V = k_1 (HP) \left(1 + \frac{\epsilon}{2}\right) + \frac{k_4 k_5}{k_e} \left(1 + \frac{1}{X}\right) (HP) \\ V \simeq \frac{k_4 k_5}{k_e} (HP) \end{array} \right.$$

$$\text{car : } \epsilon < 1 \quad \text{et} \quad 1/X < 1$$

En résumé :

A partir des quatre cas possibles, on trouve deux expressions pour la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde. Cette expression est du premier ordre par rapport à l'hydroperoxyde et en première approximation ne dépend pas de la concentration du solvant (alcool).

La fig. 43 (chapitre III, 4^o partie) montre la variation de la constante de vitesse observée en fonction de la concentration de l'alcool. On peut observer qu'à partir d'une certaine concentration de l'alcool, la constante de vitesse n'augmente plus.

L'expression :

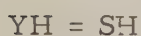
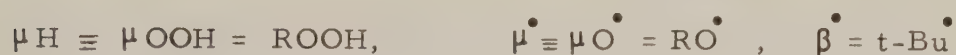
$$-d(HP)/dt = (k_1 k_4 k_5 / 2k_e)^{1/2} (HP)$$

nous semble la plus raisonnable, car elle contient le terme $k_1^{1/2}$ en numérateur. Il va de soi que la vitesse de décomposition diminue comme l'exprime l'équation de la vitesse, quand k_e augmente. La décomposition est favorisée par l'augmentation de k_1 , k_4 et k_5 . k_4 étant la constante

de vitesse de la réaction de β -scission et k_5 celle de la réaction de décomposition de l'hydroperoxyde par les radicaux ($t\text{Bu}^\bullet$). Nous retiendrons la réaction 11 comme l'étape principale de terminaison.

3 - SCHEMA CINETIQUE GENERAL EN UTILISANT LE SYMBOLISME DE GOLDFINGER, LETORT et NICLAUSE (59).

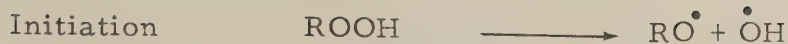
La décomposition de l'H. P. M. P. B. peut être schématisée par le symbolisme $\beta^\bullet$ et $\mu^\bullet$ (58) si on pose que dans notre cas :



1°) Toutes les réactions proposées par les auteurs conviennent exceptées les réactions 5 et 4 μ , où il n'y a pas formation de $\mu\text{H} \equiv \mu\text{OOH}$ et $\text{YH} = \text{SH}$. Cependant les deux réactions citées sont valables en ce qui concerne les radicaux $\mu^\bullet = \text{RO}^\bullet$ et $\text{Y}^\bullet = \text{S}^\bullet$.

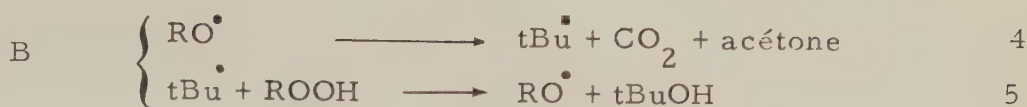
2°) Le schéma proposé (58) a été appliqué à la pyrolyse du n-butane (33) et néopentane (29). Les produits de décomposition, en particulier, les hydrocarbures éthyléniques formés peuvent compliquer le mécanisme fondamental et par suite la chimie et la cinétique de la réaction (27). De sorte que la vitesse exprimée a été calculée pour l'avancement nul (V_0). Dans notre cas les produits de la décomposition sont inertes vis-à-vis des radicaux, de sorte qu'on ne fera pas appel à la vitesse initiale.

Le mécanisme de décomposition thermique de ROOH en présence de SH peut être représenté comme suit :



1

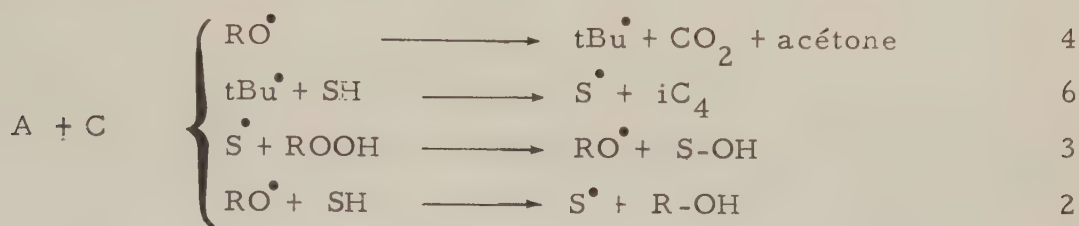
Propagation (I)



4

5

Propagation (II)



4

6

3

2

Terminaisons.



- Si : SH est un alcool 1° ou 2° ;

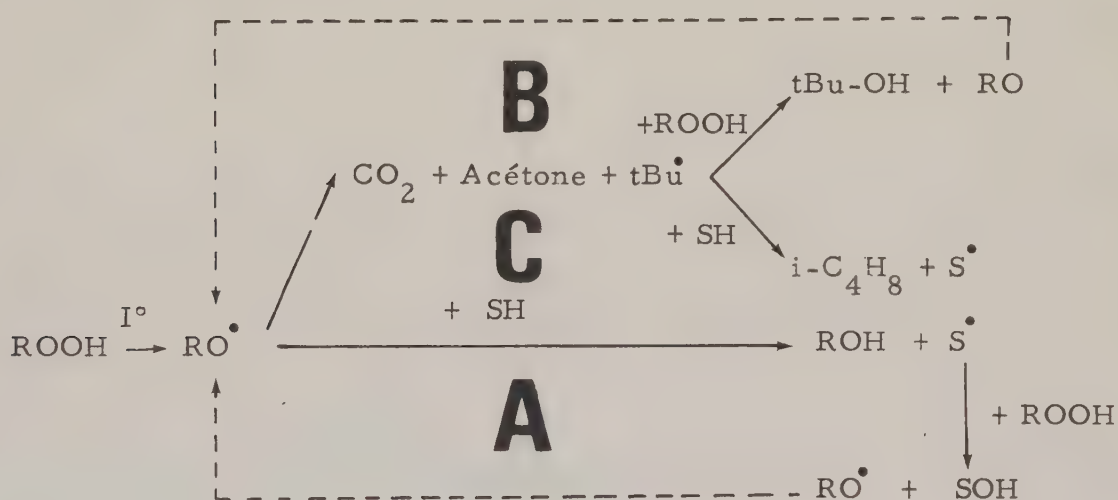
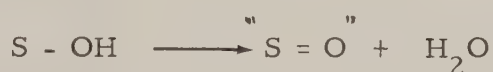


Schéma des réactions de propagation selon
les stoechiométries A, B et C.

Tant que les chaînes sont longues on a :

$(\text{tBu}^\bullet), \quad V_4 = V_5 + V_6$

$(\text{S}^\bullet), \quad V_6 + V_2 = V_3$

et les relations suivantes entre les concentrations quasi stationnaires des radicaux :

$$\text{I. } (\dot{\text{RO}})/(\dot{\text{tBu}}) = [k_5 (\text{ROOH}) + k_6 (\text{SH})] / k_4 = B$$

$$\text{II. } (\dot{\text{S}}) / (\dot{\text{tBu}}) = k_6 (\text{SH}) [1 + \epsilon (1 + X)] / k_3 (\text{ROOH}) = C$$

$$\text{avec } \epsilon = k_2 (\text{SH}) / k_4 \text{ et } X = k_5 (\text{HP}) / k_6 (\text{SH})$$

Si les chaînes sont longues la vitesse de décomposition de l'H. P. M. P. B. (ROOH) en présence de (SH) quelle que soit l'étape de terminaison est :

$$\begin{aligned} \text{III. } (V) \text{ ROOH, SH} &= V_3 + V_5 = V_2 + V_4 \\ &= k_4 (\dot{\text{RO}})_{\text{SH}} (1 + \epsilon) \\ &= [k_5 (\text{ROOH}) + k_6 (\text{SH})] (1 + \epsilon) (\dot{\text{tBu}})_{\text{SH}} \end{aligned}$$

En l'absence de SH, la vitesse de disparition de (ROOH) est :

$$(V) \text{ ROOH} = k_4 (\dot{\text{RO}}) = k_5 (\text{ROOH}) (\dot{\text{tBu}})$$

d'où

$$\begin{aligned} \frac{(V) \text{ ROOH, SH}}{(V) \text{ ROOH}} &= \frac{(\dot{\text{RO}})_{\text{SH}}}{(\dot{\text{RO}})} (1 + \epsilon) \\ &= \frac{(\dot{\text{tBu}})_{\text{SH}}}{(\dot{\text{tBu}})} \left(1 + \frac{1}{X}\right) (1 + \epsilon) \end{aligned}$$

Ces expressions sont semblables à celles obtenues en phase gazeuse par NICLAUSE et coll. (58) au coefficient $(1 + \epsilon)$ près.

Calcul du rapport $(\dot{\text{tBu}})_{\text{SH}} / (\dot{\text{tBu}})$:

On peut démontrer qu'en absence de (SH)

$$(\dot{\text{tBu}}) = (V_i)^{1/2} / \left[k_f A^2 + k_e A + k_d \right]^{1/2}$$

k_f , k_e , k_d sont les constantes de vitesse des réactions de terminaison impliquant les radicaux $\text{RO}^\bullet$ et $\text{tBu}^\bullet$.



$$\text{et :} \quad A = k_5 (\text{ROOH}) / k_4$$

En présence de (SH)

$$(\text{tBu}^\bullet)_{\text{SH}} = (\text{Vi})_{\text{SH}}^{1/2} / \left[k_f B^2 + k_b C^2 + k_e B + k_c C + k_a BC + k_d \right]^{1/2}$$

B et C sont déterminés par les relations I et II.

Dans le cas général le rapport $(V)_{\text{SH}} / (V)$ est de la forme :

$$\frac{(V)_{\text{SH}}}{(V)} = \frac{\left[\frac{(\text{Vi})_{\text{SH}}}{(\text{Vi})} \right] \left[1 + \frac{k_6 (\text{SH})}{k_5 (\text{ROOH})} \right] \left[1 + \frac{k_2 (\text{SH})}{k_4} \right]}{\left[1 + x (\text{SH}) + y (\text{SH})^2 + z (\text{SH})^3 + v (\text{SH})^4 \right]^{1/2}} \quad \underline{R}$$

x , y , z et v sont des fonctions de (ROOH) et de constantes de vitesse de propagation et de terminaison.

Discussion -

En suivant le même raisonnement que les auteurs cités (58), on obtient que si :

$$1^\circ) \quad k_4 \gg k_5 (\text{ROOH}) \quad , \quad (\text{Vi})_{\text{SH}} = \text{Vi}$$

c'est le cas pour l'H. P. M. P. B. ; car la réaction de β -scission est rapide.

En absence de SH, le processus de terminaison prépondérante est :



" L'addition de SH fait apparaitre de nouveaux types de propagation de chaines (A et C) ; SH aurait un effet purement accélérateur sur la décomposition de (ROOH), si le processus ($2tBu^{\bullet} \rightarrow$ produits) demeurerait le seul processus de terminaison des chaines, ... Mais, en fait, l'addition de SH tend à faire apparaitre aussi de nouveaux processus de terminaison et, par suite, à diminuer la concentration quasi stationnaire du radical libre ($tBu^{\bullet}$) ; SH tend donc aussi à diminuer la vitesse de décomposition de ROOH. "

Deux cas sont possibles :

$$\frac{1-a}{k_5} \gg k_3$$

Les deux inégalités peuvent se résumer comme suit :

$$k_4 \gg k_5 (ROOH) > k_3 (ROOH)$$

L'expression $\underline{R}$ prend alors la forme suivante :

$$\frac{(V)_{SH}}{(V)} = \frac{1 + \frac{k_6 (SH)}{k_5 (ROOH)}}{1 + \left(\frac{k_b}{k_d}\right)^{1/2} \frac{k_6 (SH)}{k_3 (ROOH)}} \quad \underline{R_1}$$

Cette expression demeure valable tant que l'on a :

$$k_2 (SH) / k_4 \ll 1$$

Si l'on a en outre $k_b \simeq k_d$, l'inégalité $k_3 < k_5$ entraîne :

$$\frac{(V)_{SH}}{(V)} < 1$$

SH inhibe la décomposition de (ROOH)

Ceci n'est pas le cas donc $k_3 > k_5$

1-b. $k_3 > k_5$ c'est à dire $S^\bullet$ est plus réactif que $tBu^\bullet$ vis-à-vis de (ROOH).

Deux cas sont possibles :

$$\underline{1-b-1.} \quad k_4 \gg k_3 \text{ (ROOH)} > k_5 \text{ (ROOH)}$$

On retrouve l'équation R₁ , mais l'inégalité $k_3 > k_5$ entraîne :

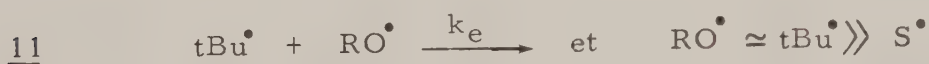
$$\frac{(V)_{SH}}{V} > 1$$

SH accélère la décomposition de (ROOH)

$$\underline{1-b-2.} \quad k_3 \text{ (ROOH)} \gg k_4 \gg k_5 \text{ (ROOH)}$$

Le radical $S^\bullet$ est bien plus réactif que le radical $tBu^\bullet$ vis-à-vis de l'hydroperoxyde.

Le premier processus important de terminaison est :



La relation R devient alors

$$\left| \frac{(V)_{SH}}{(V)} = \frac{1 + \frac{k_6 (SH)}{k_5 (ROOH)}}{1 + \left(\frac{k_f}{k_d} \right)^{1/2} \frac{k_6 (SH)}{k_4}} \right. \quad R_2$$

$$\text{Si :} \quad k_e \simeq 2 (k_f \cdot k_d)^{1/2} \quad \text{et} \quad k_3 \text{ (ROOH)} > k_2 \text{ (SH)}$$

$$k_f \simeq k_d$$

Etant donné que l'on a , $k_4 \gg k_5 \text{ (ROOH)}$ (1-b-2)

$$\frac{(V)_{SH}}{(V)} > 1$$

SH accélère fortement la décomposition de ROOH.

En résumé :

Une forte accélération est observée seulement dans le cas (1-b-2). Par conséquent on peut considérer que lors de la décomposition thermique de l'H. P. M. P. B. on a l'inégalité (1-b-2). Au quel cas l'étape de terminaison prépondérante est la réaction II



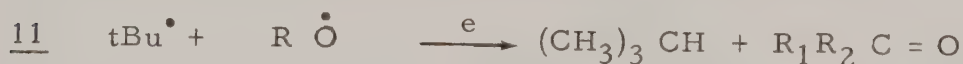
L'étude cinétique qui a précédé cette partie a montré que seulement dans la cas où la réaction 11 est l'étape prépondérante de terminaison, l'équation de vitesse est en accord avec les résultats expérimentaux.

Par conséquent, l'expression de la vitesse de décomposition de l'H. P. M. P. B. et la comparaison de $(V)_{\text{SH}} / V$ montrent que la réaction 11 est l'étape principale de terminaison.

- CONCLUSION -

Nous avons calculé l'expression de la vitesse de décomposition de l'H. P. M. P. B. suivant les cinq réactions de décomposition possibles. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 37.

La seule expression valable est celle pour laquelle la principale étape de terminaison est la réaction 11 (k_e)



$$d(\text{ROOH}) / dt = (k_1 k_4 k_5 / 2 k_e) (\text{ROOH})$$

Dans les autres cas, soit l'ordre est différent d'1, soit l'expression de la vitesse est inversement proportionnelle à la concentration de l'alcool soit elle est peu différente de celle de la vitesse d'initiation.

L'expression ci-dessous est valable quelque soit ϵ X.

Tableau 37 .

hypotheses	$S^\bullet + RO^\bullet \xrightarrow{a} ROH + S=O \quad (7)$	$2 S^\bullet \xrightarrow{b} SH + S=O \quad (8)$	$S^\bullet + t\text{-}bu^\bullet \xrightarrow{c} S=O + \dot{i}\text{-}C_4 \quad (9)$
$\epsilon X < 1$ $\star k_3 \frac{(IIP)}{2k_1k_8} < 1$	$V = \left(\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_5}{k_6 \cdot k_a} \right)^{1/2} \cdot (SH)^{-1/2} \cdot (IIP)^{3/2}$	$V = \frac{k_1 \cdot k_5}{k_6} (SH)^{-1} (IIP)^2$	$V = \frac{k_1 \cdot k_5}{2k_6} (SH)^{-1} (IIP)^2$
$\epsilon X > 1$ $\star\star \frac{8k_3 \cdot k_6 \cdot (SH)}{k_1 \cdot k_9} < 1$	$V = k_4 \left(\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_a} \right)^{1/2} (SH)^{-1/2} \cdot (IIP)^2$	$V = \frac{k_1 \cdot k_4}{k_2} (SH)^{-1} (IIP)$	$v = k_1 (IIP)$
hypothèse	$2 t\text{-}bu^\bullet \xrightarrow{d} i C_4 + i C_4^- \quad (10)$	$t\text{-}Bu^\bullet + RO^\bullet \xrightarrow{e} ROH + i C_4^- \quad (11)$	avec:
$\epsilon X < 1$ $\star\star\star \frac{k_4 \cdot k_5}{k_1 \cdot k_{11}} > 1$	$V = k_5 \left(\frac{k_1}{2kd} \right)^{1/2} (IIP)^{3/2}$	$V = \left(\frac{k_1 \cdot k_4 \cdot k_5}{2ke} \right)^{1/2} (IIP)$	$\epsilon = k_2 (SH) / i C_4$
$\epsilon X > 1$			$X = k_5 (IIP) / k_6 (SH)$
			$(IIP) = ROH, RO = (CH_3)_2C(O^\bullet)COO\text{-}tBu$
			$S^\bullet = R_1R_2COH, (S=O) = R_1R_2C=O$

Expression de la vitesse de décomposition de l'H.P.M.P.B. suivant les étapes de terminaison .

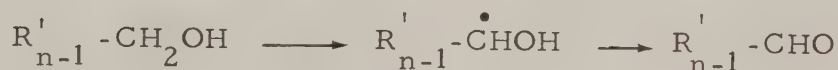
Dans ce paragraphe nous avons démontré que $X = \frac{k_5(HP)}{k_6(SH)} \gg 1$.

D'autre part au chapitre III, 3^e partie, Tableau -24, nous avons démontré que $\epsilon = \frac{k_2}{k_4}(SH) < 1$, de sorte que ϵX peut être plus grand ou plus petit qu'1.

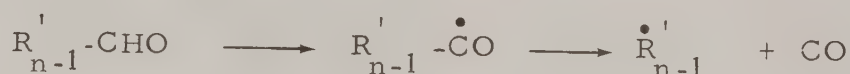
Nous avons également signalé la grande analogie qui existe entre la décomposition thermique de l'H. P. M. P. B. et, d'un mécanisme d'accélération et d'inhibition de réactions en chaînes, dont l'étude théorique a été effectuée par M. NICLAUSE et coll. (58).

4 - LA LOI CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE l'H. P. M. P. B. DANS LES ALCOOLS PRIMAIRES LINEAIRES.

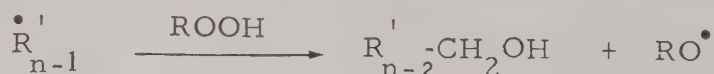
Nous allons traiter le cas des alcools primaires linéaires à part ; en effet le produit d'oxydation des alcools primaires est un aldéhyde,



et l'hydrogène fonctionnel de l'aldéhyde peut être arraché facilement, beaucoup plus facilement que celui d'un alcool.



Le radical alcoyle formé peut alors attaquer l'H. P. M. P. B. comme le radical t-butyle. On forme de nouveau un alcool primaire linéaire avec n-1 atome de carbone.



Ici, intervient la seule différence qui peut exister entre un alcool primaire linéaire et un alcool primaire ramifié sur le carbone en β .



L'alcool formé est un alcool secondaire avec $n-1$ atome de carbone.

Pour les radicaux alcoxy ($\dot{R}O$) et ($t\text{-Bu}\dot{}$) il n'y a aucune différence entre $R'_{n-1}CH_2OH$ et $R'_{n-2}CH_2OH$. De sorte que dans la suite on désignera par $R'CH_2OH$ la somme des concentrations des alcools.

$$R'CH_2OH = \sum R'_{n-i}CH_2OH$$

$$R'CHO = \sum R'_{n-i}CHO$$

$$R'\dot{C}HOH = \sum R'_{n-i}\dot{C}HOH$$

$$R'\dot{C}O = \sum R'_{n-i}\dot{C}O$$

$$R' = \sum R'_{n-i}$$

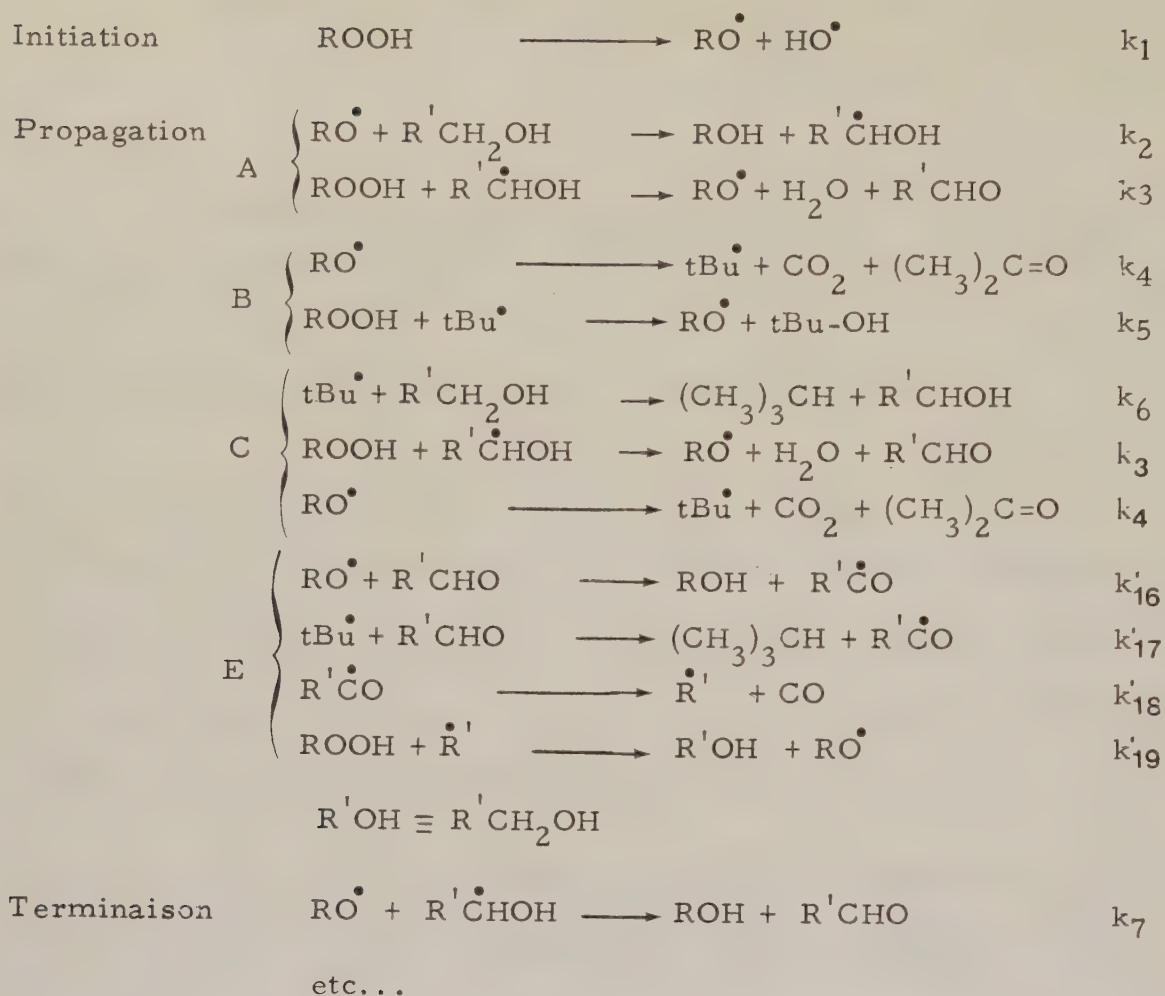
Une nouvelle étape de propagation (E) prend naissance dans le cas des alcools primaires linéaires.

A partir des réactions suivantes, en appliquant le principe de l'état quasi stationnaire aux radicaux :

$R'\dot{C}HOH$, $RO\dot{}$, $t\text{-Bu}\dot{}$, $R'\dot{C}O$ et $R'\dot{}$, il est possible d'obtenir une loi qui est de l'ordre $1/2$ par rapport à l'H. P. M. P. B..

L'obtention d'une telle loi suppose l'application d'un certain nombre d'approximation. Ne pouvant pas apporter des justifications correctes pour telles approximations, nous nous sommes contentés de donner l'expression trouvée.

Schéma de la décomposition de l'H. P. M. P. B. (ROOH)



De plus, plusieurs réactions peuvent intervenir dans l'étape de terminaison, alors que nous avons envisagé le cas où la réaction 7, est l'étape prépondérante de terminaison.

Par conséquent, l'expression trouvée bien qu'elle soit en accord avec l'expérience doit être envisagée avec toutes les réserves possibles.

$$V = -d(\text{ROOH})/dt = (\text{ROOH}) \left[k_1 + k_3 (\text{R}'\dot{\text{C}}\text{HOH}) + k_5 (\text{tBu}^\bullet) + k_{19} (\text{R}'^\bullet) \right]$$

$$- \frac{d(\text{ROOH})}{dt} \approx \left(\frac{k_1 \cdot k_3 \cdot k_4 \cdot k_6}{k_5 \cdot k_7} \right)^{1/2} (\text{RCH}_2\text{OH})^{1/2} (\text{ROOH})^{1/2}$$

F - PARTIE EXPERIMENTALE.

L'étude de la décomposition de l'H.P.M.P.B. a été effectuée dans des ampoules scellées (excepté dans les cas où nous avons analysé la phase gazeuse) suivant le mode décrit dans la première partie de ce chapitre. Les alcools sont séchés sur sulfate de magnésium anhydre et distillés sur une colonne à garnissage. On les conserve sous atmosphère d'azote ; ils sont chromatographiquement purs.

Le dosage de l'hydroperoxyde et l'étude cinétique sont effectués suivant les indications données dans la première partie de ce chapitre.

1 - Analyse des produits de la décomposition de l'H.P.M.P.B.

La chromatographie gaz-liquide et spectrométrie de masse ont été utilisées lors des analyses quantitative et qualitative. Les colonnes utilisées lors de la c.g. l. sont représentées dans le tableau 44 a.

Tableau 44 a.

Colonne n°	Phase stationnaire %	Support	mesh	Ø "	l.m.
1	-	Tamis moléculaire	5 Å	1/4	0.6
2	Diméthylsulfolane 30	Firebrick	60 - 80	1/8	12.5
3	Carbowax 20 M 20	Chromosorb P AW	60 - 70	3/8	3
4	-	Porapak		1/4	3
5	Silicone XE -60 10	Chromosorb G	60 - 80	1/4	3
6	D.E.G.S. 10	- " - P AW	60 - 80	1/4	3
7	D.E.G.S. 20	- " - - " -	60 - 80	1/4	4.5

a - 1) Analyse de la phase gazeuse par c.g.l.

La figure 46 représente le chromatogramme d'un échantillon de la phase gazeuse que nous avons analysé sur les colonnes 1 et 2 (Appareil : F. et M. 700).

a - 2) Analyse de la phase gazeuse par spectrométrie de masse.

Après avoir fait entrer la phase gazeuse dans un tube capillaire, on soude les deux extrémités. Un dispositif muni d'un robinet spécial permet de casser le tube capillaire dans une enceinte fermée dans laquelle on fait le vide, les gaz ainsi dégagés sont analysés. La figure 47 représente l'exemple d'un spectre obtenu. Le potentiel d'ionisation est 12 e.V. ce qui nous permet d'observer surtout les pics moléculaires. Dans une même échelle, les hauteurs mesurées sont proportionnelles aux pourcentages moléculaires des produits (Appareil : Spectromètre de masse A E I , modèle M S 9) .

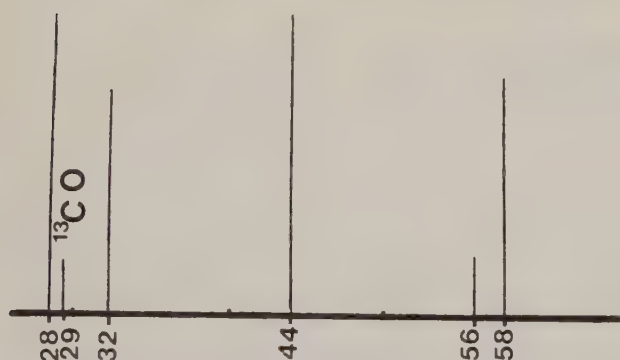


Figure - 47

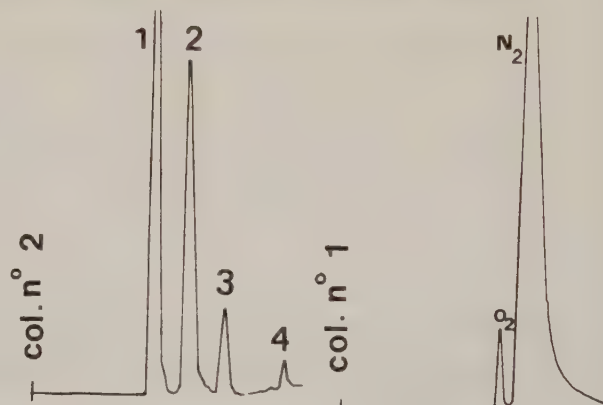


Figure - 46

Figure 47 - Spectre de masse d'un échantillon de la phase gazeuse : le pic $P + 1$ à 29 prouve la formation de monoxyde de carbone, solvant : alcool benzylique.

Figure 46 - Chromatogramme d'un échantillon de la phase gazeuse.

Le pic de masse 29 (^{13}CO) de faible intensité, observé lors de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans les alcools primaires montre la formation du monoxyde de carbone.

b) Analyse de la phase liquide.

On trouve dans la littérature (30) la réponse thermique ou le facteur pondéral pour un grand nombre de produits courants. Soit S_i la surface du i ème pic, la réponse thermique, pour un détecteur à catharomètre permet de calculer le pourcentage en mole.

$$S_i / \text{Réponse thermique} = S_i \text{ corrigé}$$

$$100 (S_i \text{ corrigé} / \sum S_i \text{ corrigé}) = \% \text{ en mole de } i.$$

Le facteur pondéral permet de calculer, pour un détecteur à catharomètre le pourcentage en poids.

$$S_i \cdot \text{Facteur de poids} = S_i \text{ corrigé}$$

$$100 (S_i \text{ corrigé} / \sum S_i \text{ corrigé}) = \% \text{ en poids de } i.$$

Nous avons jugé nécessaire de calculer les réponses thermiques car :

- les produits formés lors de la décomposition de l'H.P.M.P.B. sont en faibles quantités par rapport au solvant; en outre, sur une colonne absorbante, telle que le Porapak, la réponse thermique dépend de la quantité injecté en particulier lors du dosage de l'eau.

- la réponse thermique de l'hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle n'est pas connue.

Le tableau 44^b représente la réponse thermique des différents produits de la décomposition que nous avons calculée en injectant plusieurs échantillons de compositions connues de ces produits.

Le dosage a été effectué par utilisation d'un étalon interne cette méthode permet de doser même dans l'hypothèse où tous les produits de mélange ne sont pas tous élués.

Soit mE , le poids de l'étalon et nE , le nombre de mole de l'étalon. Le nombre de mole du i ème pic est donné par :

$$n/nE = (S / R. \text{ thermique}) / (SE/100)$$

d'où ni.

Connaissant le nombre de mole de l'hydroperoxyde décomposé, il est possible de calculer le nombre de mole des produits de la décomposition par mole de l'H.P.M.P.B. décomposé.

Voici, à titre d'exemple, le chromatogramme de la décomposition n° 25 - solvant : butanol-2, (ROOH) = 0,485 m/l. - T = 70° C, effectué sur les colonnes 3 et 4 (figure 48).

Tableau 44 b.

Reponse thermique	Acetone	t-butanol	Eau	Butanone-2	Benzène <u>a</u>	ROH <u>b</u>
Trouvée	92	102	39	103	100	125 <u>c</u>
Litt. (3)	86	96	33	98	100	-

a) Etalon interne b) Hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle
c) Calculé sur la colonne n° 3.

Réponse thermique calculée sur la colonne n° 4.

- 1-acétone
- 2-t.butanol
- 3-méthyl éthyl cétone
- 4-benzène(étalon int.)
- 5-butanol-2
- 6- ROH

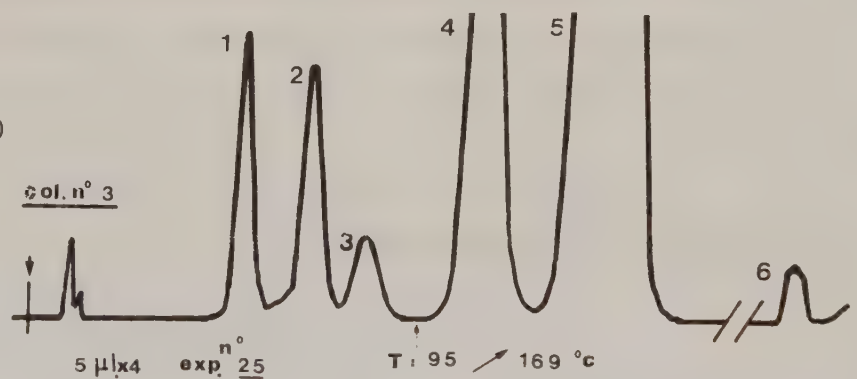
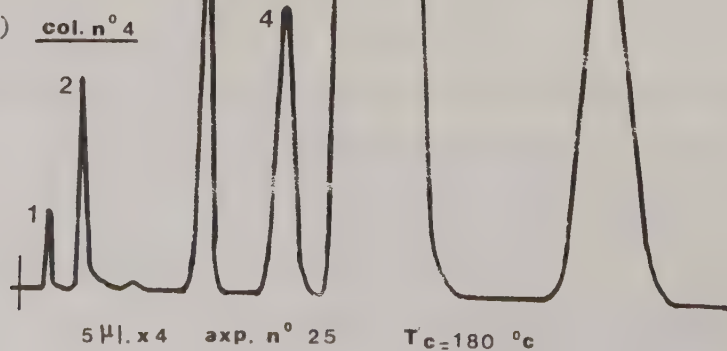


Figure- 48

- 1-air
- 2-eau
- 3-acétone
- 4-t.butanol
- 5-butanol-2 + M.E.C.
- 6-benzène(étalon int.)



2 - Formation du n-propanol à partir du n-butanol lors de la
décomposition de l'H.P.M.P.B. dans ce dernier.

1.0 g (0,006 mole) de l'H.P.M.P.B. est décomposé dans le n-butanol (10 cc) à 85° C, pendant 48 heures. L'analyse par c.g.l. sur deux colonnes différentes (colonnes 3 et 7) montrent la présence du n-propanol.

3 - Formation de l'acétophénone à partir du phényl-2 propanol
lors de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans celui-ci.

L'identification et le dosage de l'acétophénone ont été effectués sur trois colonnes différentes . L'acétophénone existe sous forme de trace dans le phényl-2 propanol, mais nous avons démontré par intégration au moyen d'un intégrateur digital, que le pourcentage de l'acétophénone augmente. La quantité de l'acétophénone passe de 2.3 % dans le solvant pur à 3.5 % après la décomposition. Les colonnes utilisées sont les colonnes n° - 3, 5, 6.

4 - Etude cinétique - Dosage.

Voir chapitre III - 1ère partie - F.

QUATRIEME PARTIE :

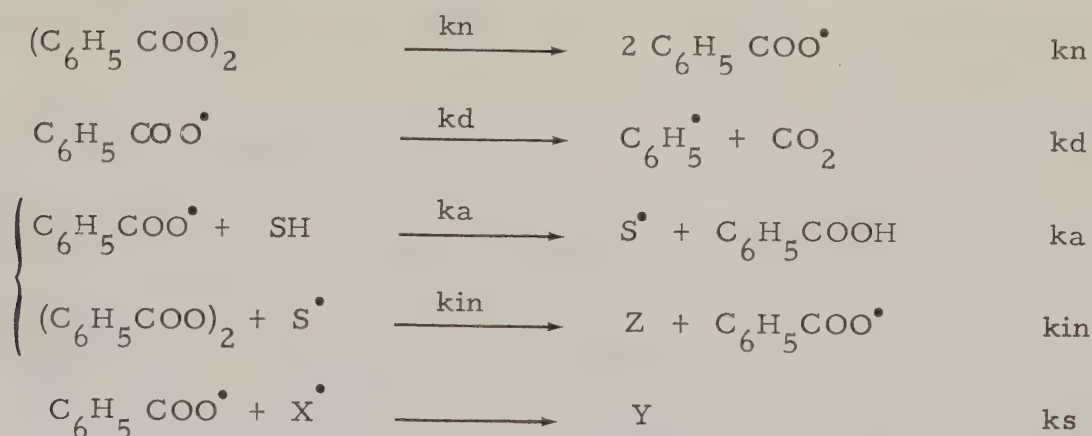
DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXY-2 METHYL-2
 PROPIONATE DE T-BUTYLE DANS UN MELANGE DE SOLVANTS,
 EFFETS DE SOLVANT SUR LA DECOMPOSITION DU RADICAL
 CARBOTERTIOBUTOXY ISOPROPOXYLE.

- O -

A - RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS.

En 1968, Ch. WALLING et J.C. AZAR (41 b) proposent un schéma cinétique dans lequel en mesurant le volume de CO_2 dégagé lors de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans un mélange de solvant inerte et de substrat capable de subir la réaction d'arrachement, il est possible de calculer le rapport k_a/k_d .

Le schéma cinétique proposé est le suivant :



$$V = -d(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 / dt = (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \left[\text{kn} + \text{kin} (\dot{\text{S}}) \right]$$

Si les chaînes sont longues, l'expression de la vitesse de décomposition se simplifie.

$$\begin{aligned}
 -d(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 / dt &= \text{kin} (\dot{\text{S}}) (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2 \\
 &= (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet) \left[\text{kd} + \text{ks} + \text{ka}/(\text{SH}) \right]
 \end{aligned}$$

$$\text{or } d(\text{CO}_2)/dt = (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^\bullet) \text{kd}$$

d'où

$$-\frac{d(C_6H_5COO)_2}{d(CO_2)} = 1 + \frac{k_s}{k_d} + \frac{k_a}{k_d} (SH)$$

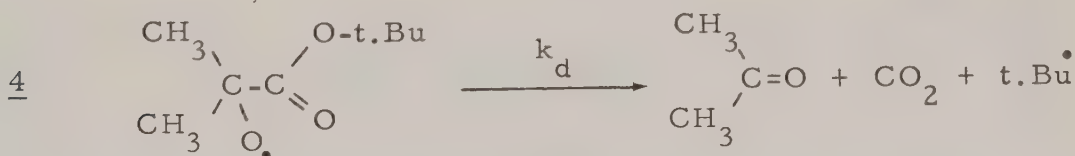
En portant $\Delta(C_6H_5COO)_2 / \Delta(CO_2)$ en fonction de la concentration du substrat (SH), on obtient une droite dont la pente représente la valeur de k_a/k_d . A titre d'exemple voici quelques valeurs de k_a/k_d pour le radical benzyloxy.

Solvant	T°C	k_a/k_d	k_s/k_d	Ed-Ea
Benzène	70	0.14	-0.5	2, 5
	85	0.12	-0.5	
Chloro- -benzène	70	0.11	-0.03	(1, 5)
	85	(0.16)	-0.2	

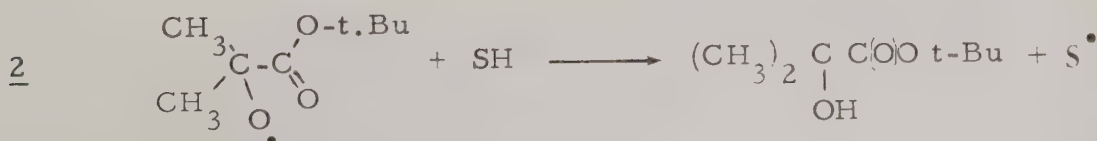
etc....

B - DECOMPOSITION DE L'H.P.M.P.B. DANS UN MELANGE DE SOLVANTS.

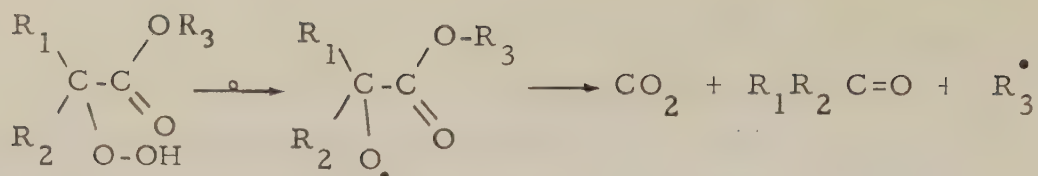
Nous avons appliqué le schéma cinétique que nous venons de signaler à l'étude de la décomposition de l'H. P.M.P.B.. Cet hydroperoxyde a la particularité suivante que le radical alcoyle (RO) libère une molécule de CO_2 lors de la réaction de β -scission.



La réaction d'arrachement du radical alcoyle ($RO^\bullet$) donne naissance à la formation de l'hydroxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle.



Remarque : Signalons qu'à notre connaissance les radicaux alcoyle dérivés des hydroperoxydes de formule générale :

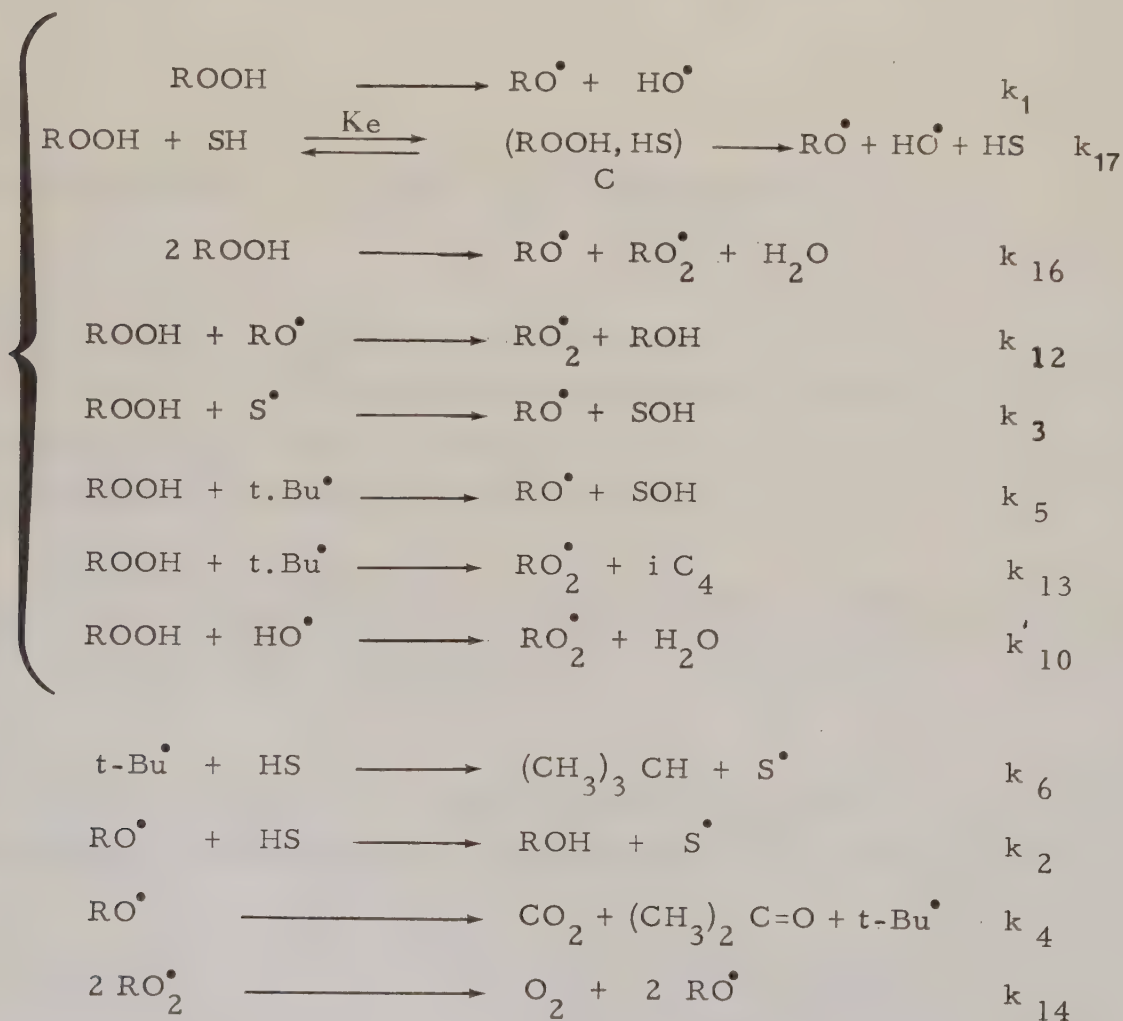


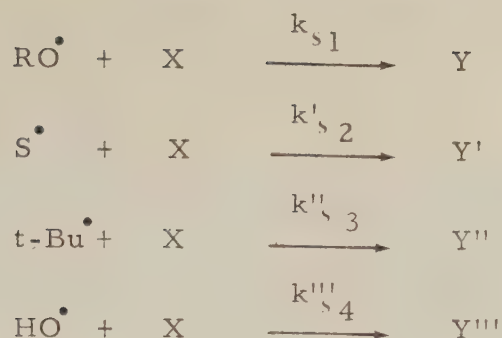
sont les seuls capables de libérer le CO_2 et le radical $\text{R}_3^\bullet$ par la réaction de β -scission.

Dans le schéma cinétique présenté ci-dessous, nous pensons avoir retenu toutes les réactions possibles ; seule, en vue de simplifier l'expression, la réaction :



a été négligée, avec $(\text{CH}_3)_2 \text{C}(\text{O})\text{O t-Bu} : \text{RO}^\bullet$





etc....

Pour la décomposition de l'hydroperoxyde nous avons tenu compte de 8 modes de décomposition. En particulier de la décomposition bimoléculaire, de l'équilibre entre le solvant (SH) et l'hydroperoxyde.

L'expression générale de la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde est donnée par l'équation suivante:

$$\begin{aligned}
 \text{I} \quad -d(\text{ROOH})/dt = (\text{ROOH}) & \left[k_1 + k_7 \frac{(C)}{(\text{ROOH})} + 2 k_{16} (\text{ROOH}) + k_{12} (\text{RO}^\bullet) \right. \\
 & \left. + k_3 (\text{S}^\bullet) + k_5 (\text{t-Bu}^\bullet) + k'_{10} (\text{HO}^\bullet) + k_{13} (\text{t-Bu}^\bullet) \right]
 \end{aligned}$$

Appliquons le principe de l'état quasi stationnaire aux radicaux $(\text{RO}^\bullet)$ et $(\text{ROO}^\bullet)$.

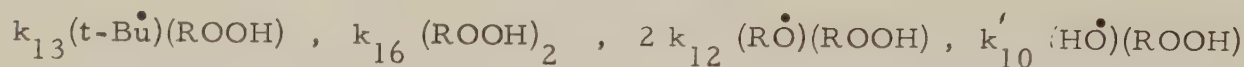
$$\begin{aligned}
 \text{II} \quad d(\text{RO}^\bullet)/dt = (\text{ROOH}) & \left[k_1 + k_7 \frac{(C)}{(\text{ROOH})} + k_{16} (\text{ROOH}) - k_{12} (\text{RO}^\bullet) \right. \\
 & \left. + k_3 (\text{S}^\bullet) + k_5 (\text{t-Bu}^\bullet) \right] - k_2 (\text{RO}^\bullet) (\text{HS}) \\
 & - k_4 (\text{RO}^\bullet) - k_s (\text{RO}^\bullet) + 2 k_{14} (\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0
 \end{aligned}$$

$$\text{avec } k_{s1} (\text{X}) = k_s$$

$$\begin{aligned}
 \text{III} \quad d(\text{RO}_2^\bullet)/dt = (\text{ROOH}) & \left[k_{16} (\text{ROOH}) + k_{12} (\text{RO}^\bullet) + k'_{10} (\text{HO}^\bullet) + k_{13} (\text{t-Bu}^\bullet) \right] \\
 & - 2 k_{14} (\text{RO}_2^\bullet)^2 = 0
 \end{aligned}$$

A partir de l'équation III, on peut calculer $2 k_{14} (\text{RO}_2^\bullet)^2$

Ajoutons aux termes entre les crochets et au deuxième membre de l'équation II, les termes :



On obtient :

$$\text{II} \rightarrow \text{IV} \quad (\text{ROOH}) \left[k_1 + \frac{k_{17}(\text{C})}{(\text{ROOH})} + 2 k_{16}(\text{ROOH})^2 + k_{12}(\text{RO}\cdot) + k_3(\text{S}\cdot) \right. \\ \left. + k_{13}(\text{t-Bu}\cdot) + k_5(\text{t-Bu}\cdot) + k'_{10}(\text{HO}\cdot) \right] = k_2(\text{RO}\cdot)(\text{HS}) + k_4(\text{RO}\cdot)$$

$$k_{13}(\text{tBu}\cdot)(\text{ROOH}) + k_5(\text{RO}\cdot) - 2 k_{14}(\text{RO}\cdot)_2^2 + k_{16}(\text{ROOH})^2 + 2 k_{12}(\text{RO}\cdot)(\text{ROOH}) \\ + k'_{10}(\text{HO}\cdot)(\text{ROOH})$$

Le premier membre de l'équation IV n'est autre que la vitesse de disparition de l'hydroperoxyde. La deuxième se simplifie en remplaçant $k_{14}(\text{RO}\cdot)_2^2$ par sa valeur (équation III).

$$-d(\text{ROOH})/dt = k_4(\text{RO}\cdot) \left[1 + \frac{k_s}{k_4} + \frac{k_2(\text{SH})}{k_4} + \frac{k_{12}}{k_4}(\text{ROOH}) \right]$$

Or, d'après la réaction 4 :

$$d(\text{CO}_2)/dt = k_4(\text{RO}\cdot)$$

$$\text{d'où} \quad - \frac{d(\text{ROOH})}{d(\text{CO}_2)} = 1 + \frac{k_s}{k_4} + \frac{k_2}{k_4}(\text{SH}) + \frac{k_{12}}{k_4}(\text{ROOH})$$

L'étude de la décomposition radicalairement induite de l'H.P.M.P.B. (cf. chap. III, 2ème partie C) nous a montré que la décomposition de l'hydroperoxyde suivant la réaction 12 est négligeable. Donc $k_{12} \ll k_4$, de sorte que le terme $(k_{12}/k_4) \cdot (\text{ROOH})$ est négligeable devant un . On retrouve ainsi l'expression de C. WALLING et coll. (41 b), en

$$\text{effet :} \quad \epsilon = \frac{k_2}{k_4}(\text{SH}) = \frac{k_a}{k_d}(\text{SH})$$

$$- \frac{d(\text{ROOH})}{d(\text{CO}_2)} = 1 + \frac{k_s}{k_4} + \frac{k_2}{k_4}(\text{SH})$$

Dans ce qui suit, on se basera sur cette dernière expression pour calculer k_s/k_4 et k_2/k_4 .

1 - Etude de la décomposition de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de chlorobenzène-cyclohexanol.

Le chlorobenzène a été choisi à cause de sa température d'ébullition élevée et le fait qu'il n'induit pas la décomposition.

Les figures 38 et 39 présentent $\log(\text{ROOH}) = f(t)$ et la figure 40 $(\text{ROOH}) = f(n \text{ CO}_2)$, les droites ainsi obtenues permettent de calculer la pente $\Delta(\text{ROOH})/\Delta(\text{CO}_2)$. Le tableau 39 résume les conditions opératoires et les pentes calculées.

Tableau 39.

Exp. n°	mole / litre		$\Delta(\text{ROOH}) / \Delta(n\text{CO}_2)$
	(ROOH)	Cyclohexanol	
1 A	0.1	-	0.785
3 A	0.1	0.1	0.785
4 A	0.1	0.5	0.835
5 A	0.1	1.5	0.936

Décomposition de l'H.P.M.P.B. à 125° C dans un mélange de chlorobenzène-cyclohexanol.

On constate, d'après les figures 38 et 39, que la décomposition de l'hydroperoxyde s'accélère après une période qui dépend de la concentration de l'alcool. Cependant, la décomposition reste de premier ordre par rapport à l'hydroperoxyde. Pour les calculs que nous ferons dans ce qui suit, on ne tiendra compte que de la première partie de ces courbes.

La figure 41 présente $\Delta(\text{ROOH})/\Delta(\text{CO}_2)$ en fonction de la concentration du cyclohexanol à 125° C. L'ordonnée à l'origine de cette droite est égale à $1 + k_s/k_4$ et la pente est égale à k_2/k_4 .

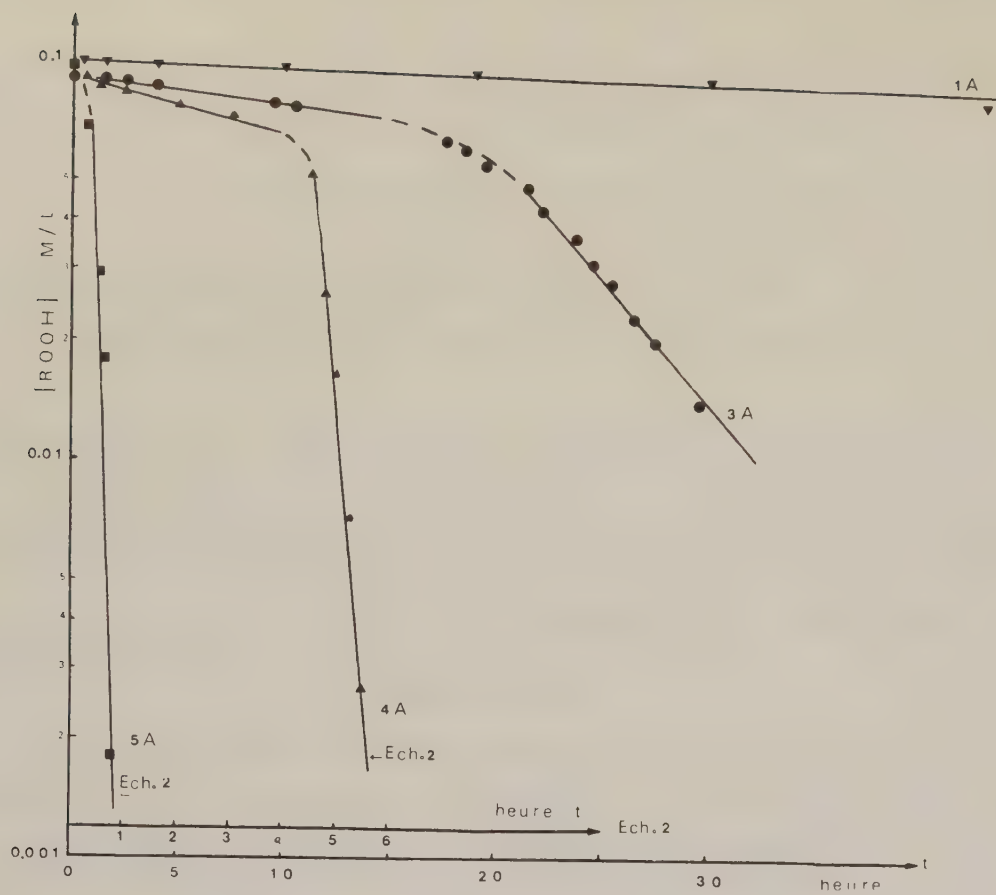


Figure 38

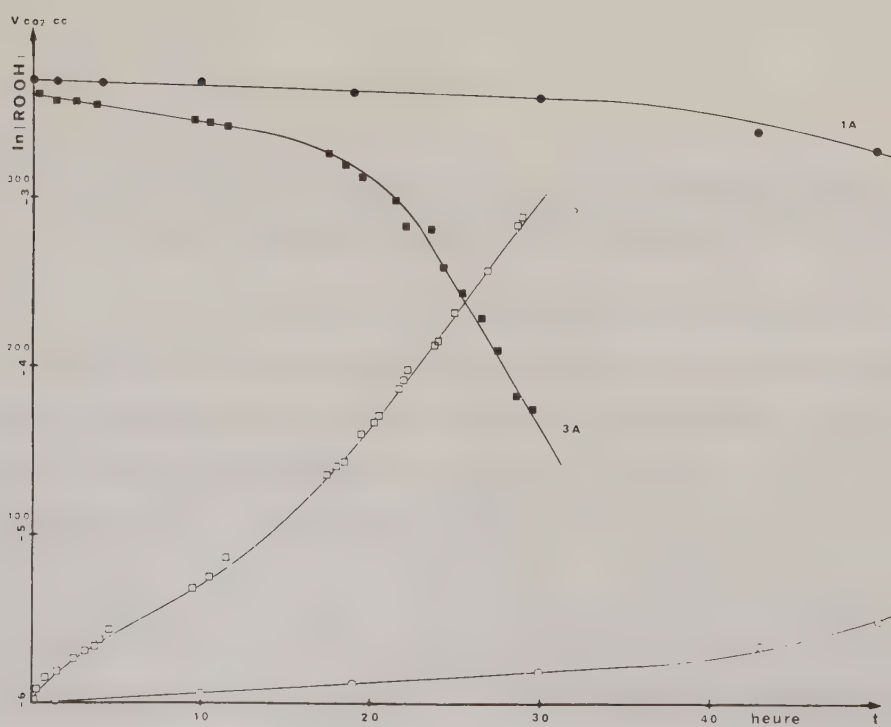


Figure 39

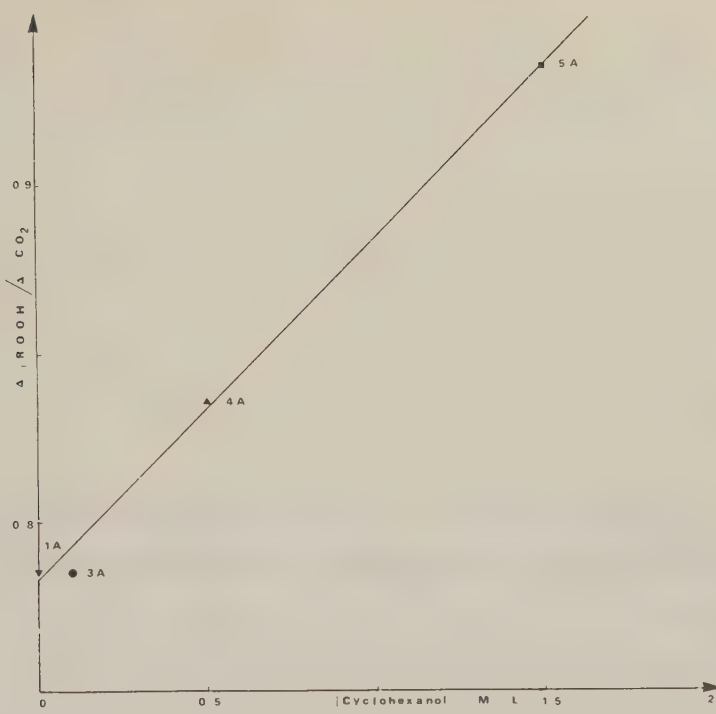


Figure 41

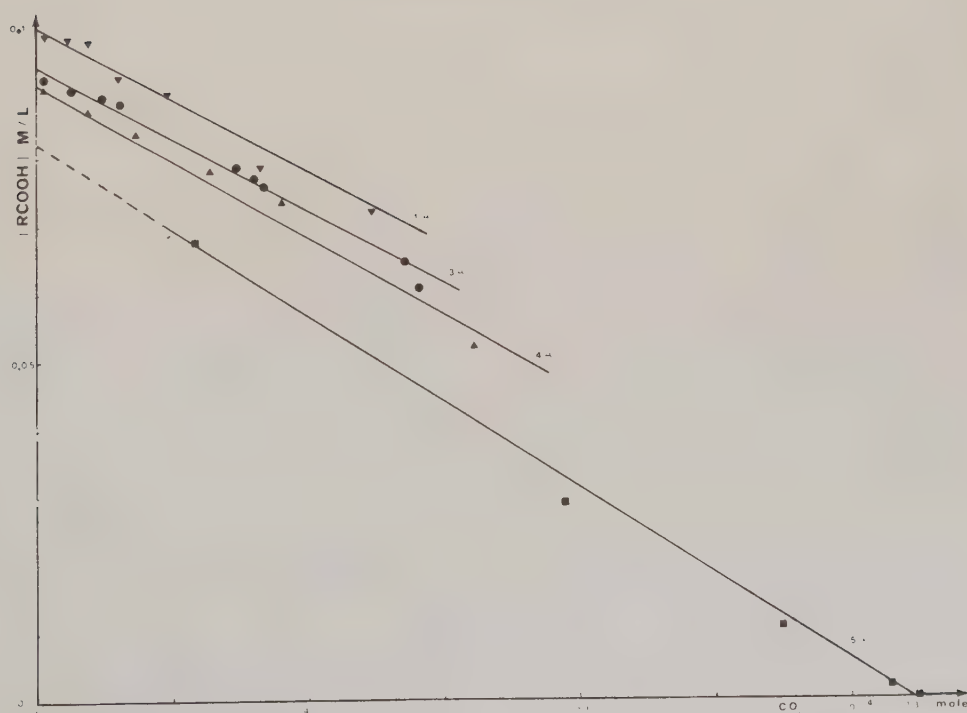


Figure 40

On trouve expérimentalement que :

$$\frac{k_2}{k_4} \equiv \frac{k_a}{k_d} = 0.1 \qquad \frac{k_s}{k_4} \equiv \frac{k_s}{k_d} = (-0.22)$$

à 125 ° C.

Le fait que k_s/k_d soit négatif signifie, en fait qu'il est peu différent de zéro. La valeur de k_a/k_d ainsi calculée à 125° C est plus grande que celle trouvée par la méthode directe dans un solvant tel que le butanol-2 à 70 - 100° C (tableau 24.p.181)

Cette différence s'explique si on envisage que la réaction de β -scission est favorisée dans les solvants polaires et que la réaction d'abstraction est défavorisée par suite de solvation du radical alcoyle (cf. chap. II, 2ème partie). En effet, la constante diélectrique du butanol-2 est 15.8 et celle du chlorobenzène est 5.6 à 25° C.

2 - Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de benzène, butanol-2.

Le tableau 40 résume les conditions opératoires et les valeurs de k_{obs} .

Tableau 40.

Exp. n°	(ROOH) m./l.	Benzène cc	Butanol -2		$k \cdot 10^5$ sec ⁻¹	$t_{1/2}$ Heure
			cc	m./l.		
AS .4	0.1	23	2	0.859	0.95	20.1
AS .6	0.1	22	3	1.293	1.47	13.0
AS .7	0.1	21	4	1.707	2.25	8.5
40	0.1	-	pur	10.9	32	0.6

Décomposition de l'H.P.M.P.B. dans un mélange de benzène, butanol-2 à 125° C.

La figure 42 présente $\log(\text{ROOH}) = f(t)$, l'ordre par rapport à l'hydroperoxyde est $=1$, et l'addition de l'alcool accélère la décomposition. Si on trace $(\text{ROOH}) = f(\text{CO}_2)$, il faut s'attendre que la pente $\Delta(\text{ROOH})/\Delta(\text{CO}_2)$ augmente quand la concentration de l'alcool croît. Expérimentalement, il n'en est pas ainsi car l'erreur commise sur le dosage de CO_2 est importante. En effet, lors de cette étude nous avons dosé le CO_2 par le c.g.l.

En outre, $k_2/k_4 < 1$, et quand la concentration du substrat SH varie du simple au double, le produit $\epsilon = \frac{k_2(\text{SH})}{k_4}$ est du même ordre de grandeur que l'erreur commise sur la mesure de la pente. De sorte que la mesure de k_2/k_4 n'a pas pu être réalisée dans ce cas.

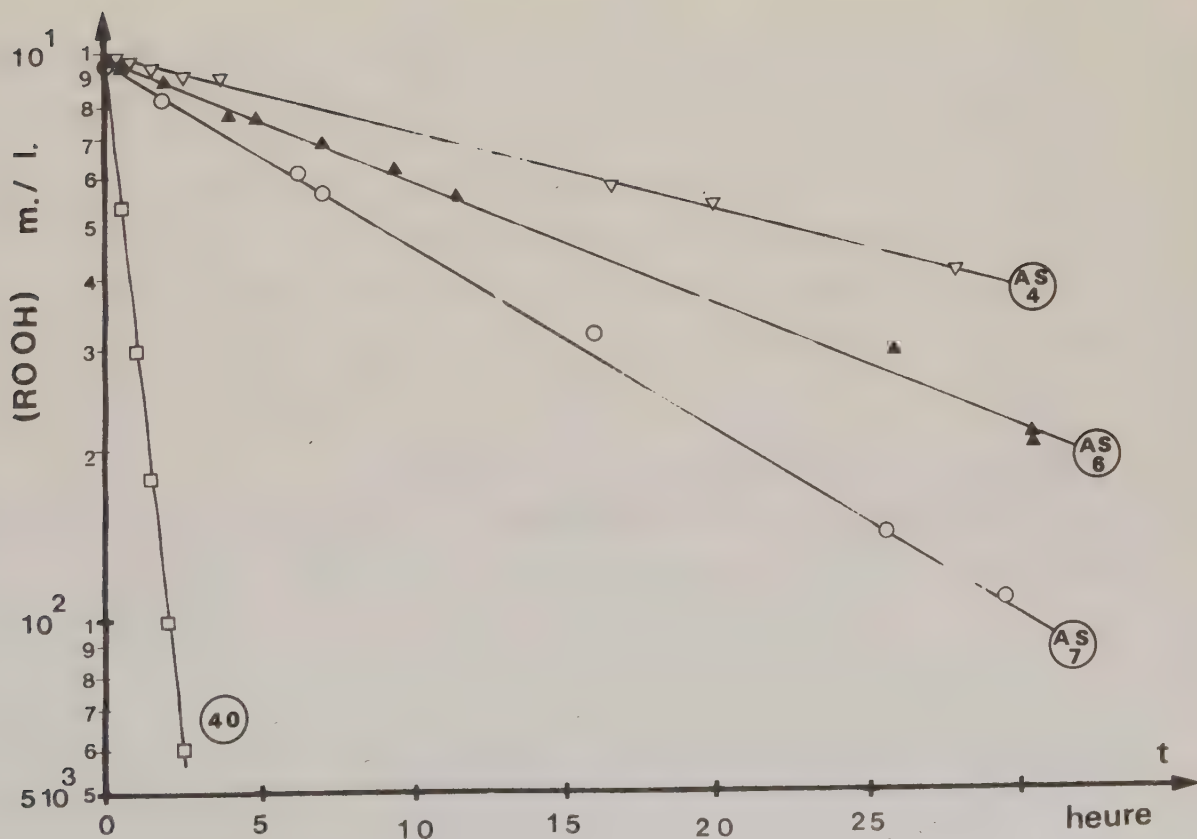


Figure - 42

3 - Variation de $k_{\text{obs.}}$ avec la concentration de l'alcool et la constante diélectrique du milieu.

La figure 43 présente l'allure de $k_{\text{obs.}}$ en fonction de la concentration de l'alcool. On constate que l'accroissement de la concentration de l'alcool accélère fortement la décomposition dans une première phase. Dans la seconde zone, cet accroissement est sans effet sur la constante de vitesse apparente du premier ordre.

Nous avons également porté $\log k = f\left(\frac{D-1}{2D+1}\right)$, figure 44 ; la valeur de k a été calculée à partir de courbes $\log(\text{ROOH}) = f(t)$ (figures 38 et 39) en tenant compte de la première partie de ces courbes.

De même, la valeur de D du mélange a été calculée par la relation :

$$\log. D = X_1 \log D_1 + X_2 \log D_2$$

avec X_1 et D_1 respectivement la fraction molaire et la constante diélectrique du cyclohexanol, et X_2 , D_2 les mêmes pour le chlorobenzène (tableau 41).

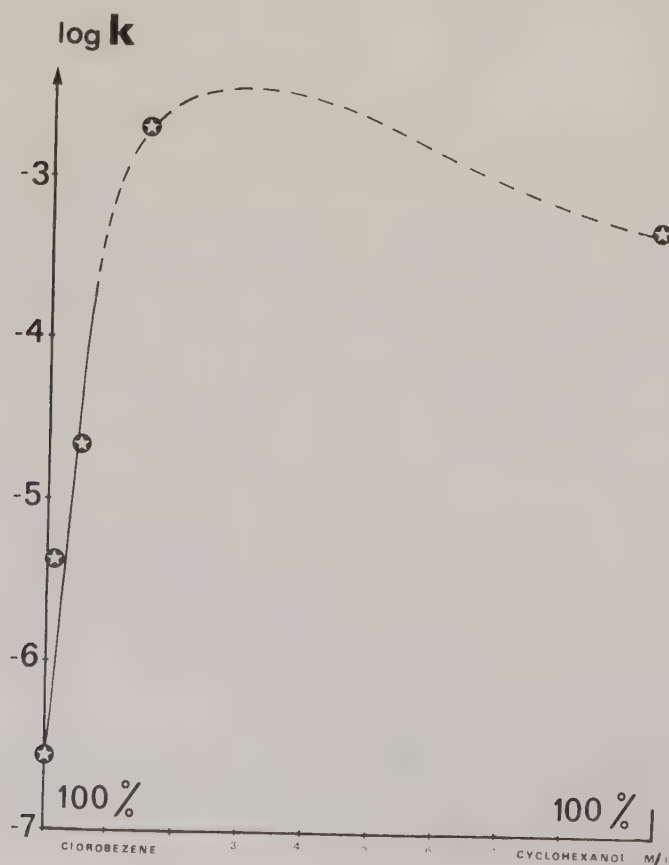


Figure 43

Tableau 41.

Exp. n°	k sec ⁻¹	D 25°C.	$\frac{D-1}{2D+1}$
A 1 *	2.9 E -7	5.62	0.377
A 3	4.5 E -6	5.67	0.378
A 4	2.3 E -5	5.91	0.383
A 5	2.1 E -3	6.53	0.393
50 **	5.3 E -4	15	0.452

* * - Cyclohexanol pur

* - Chlorobenzène pur

D'après la figure 44, il existe une relation linéaire entre $\log k$ et $\frac{D-1}{2D+1}$ pour les expériences numéros A 3, A 4, A 5. Par contre, pour le chlorobenzène pur cette relation linéaire n'existe pas. Car en présence de l'alcool, nous avons la décomposition induite de l'hydroperoxyde. Cette réaction ne se produit pas en l'absence de l'alcool. Pour l'expérience n° 50, il y a une diminution de la constante de vitesse mesurée alors que D augmente. Un tel phénomène a été également signalé par DENISOV (56).

De même que dans le cas précédent, nous avons porté $\log k = f\left(\frac{D-1}{2D+1}\right)$ pour le mélange benzène-butanol-2, la constante de vitesse croît comme la constante diélectrique du milieu (tableau 42, Figure 45).

Tableau 42.

Exp. n°	k. 10 ⁵ sec ⁻¹	D 25°C	$\frac{D-1}{2D+1}$
AS .4	0.95	2.64	0.261
AS .6	1.47	2.84	0.275
AS .7	2.25	3.08	0.291
40	32	15.3	0.465

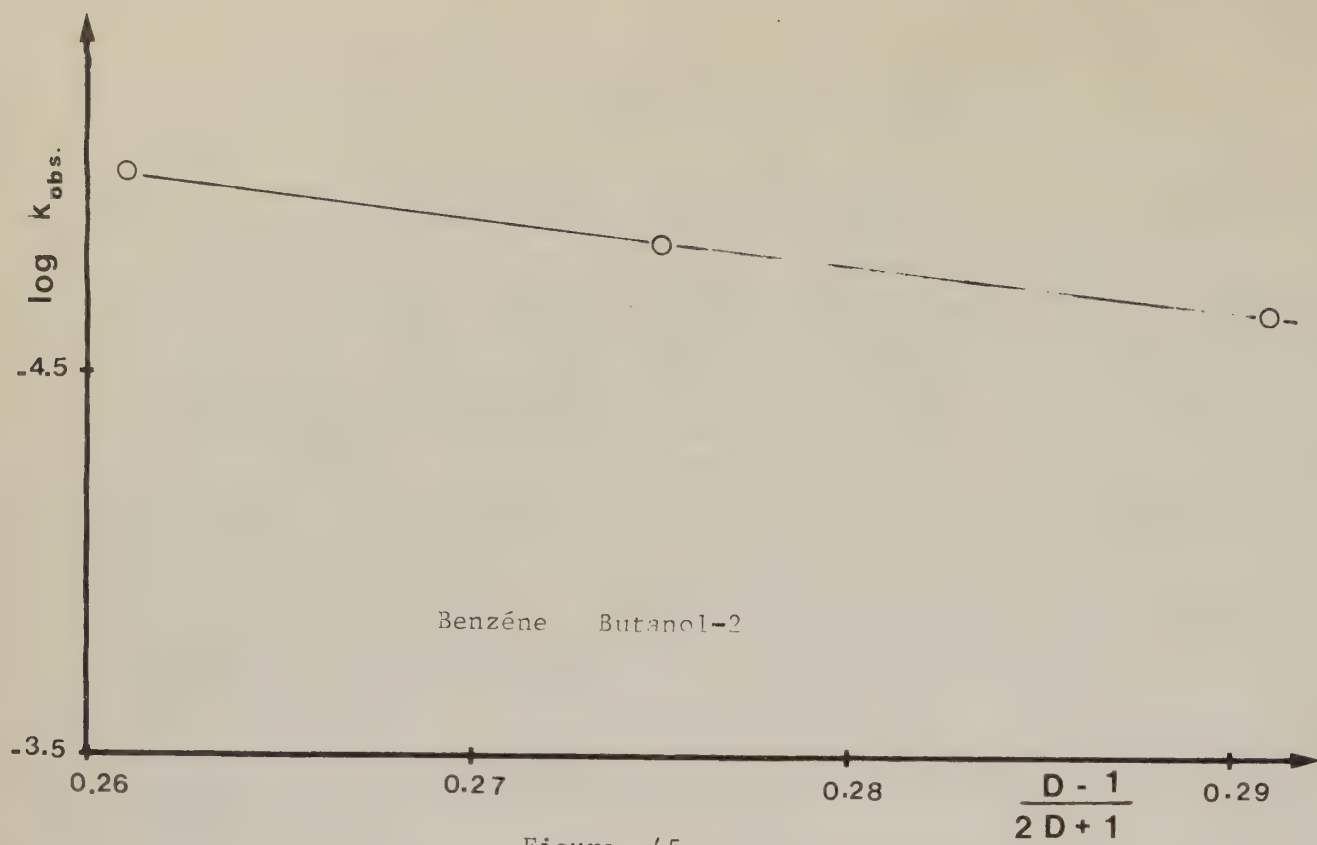


Figure 45

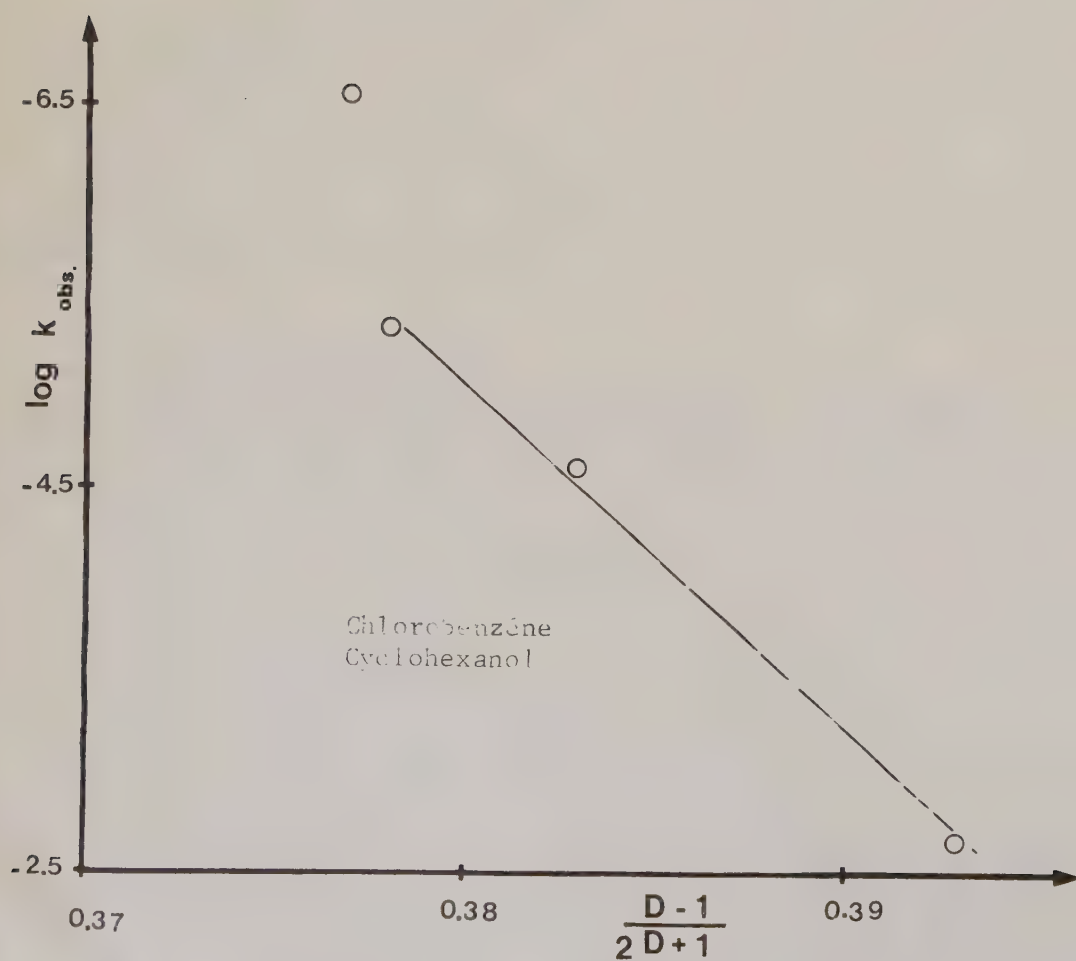


Figure 44

En conséquence, la polarité du solvant (exprimé ici avec la constante diélectrique) joue un rôle important sur la constante de vitesse de la réaction de décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. Cette influence a été également signalée dans le cas des solvants n'ayant pas d'hydrogène labile (cf. chap. III, 1ère partie, E).

4 - Comparaison des valeurs de k_a/k_d .

La comparaison des valeurs de k_a/k_d calculée soit par le dosage des produits d'abstraction et β -scission, soit par la méthode de WALLING et AZAR (41 b) montrent que ce rapport diminue dans l'ordre suivant (tableau 43) ;

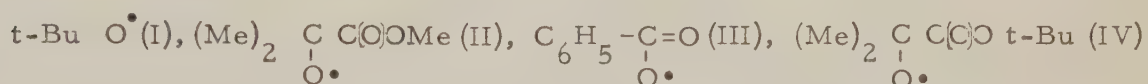


Tableau 43.

Radical	Méthode	Réf.	T °C	Solvant	k_a / k_d	$E_D - E_A$ cal/mol
t.Bu-O [•] I	a	(60)	100	Cl - ϕ	2.65	7.2
	- " -	- " -	70	- " -	5.62	
II	a	(39)	129	(Me) ₂ CHCOOMe	0.051	5.6 $\pm$ 0.5
	- " -	- " -	140	- " -	0.045	
III	b	(41-b)	100	Cl - ϕ / 	0.06	5 $\pm$ 1.3
	- " -	- " -	70	Cl - ϕ / iPr-OH	0.11	-
IV	- " -	- " -	70	C ₆ H ₆ / iPr-OH	0.14	2.5
	a	Ce-	100	(Me) ₂ CHCOOt-Bu	0.05	-
	a	travail	100	Butanol -2	0.02	-
	b	- " -	125	Cl - ϕ / Cy-OH	0.1	-

a) Dosage des produits d'abstraction et β -scission du radical.

b) Méthode de WALLING et AZAR (41 b)

En conséquence la réaction de β -scission des radicaux alcoxyde de forme $(\text{Me})_2 \underset{\text{O}^\bullet}{\underset{|}{\text{C}}} \text{COOR}$ est aussi importante que celle du radical benzyloxyde.

Résumé.

Dans la 4^e partie du chapitre III, après avoir rappelé brièvement le schéma cinétique proposé par WALLING et AZAR (41 b) permettant le calcul de k_a/k_d et k_s/k_d du radical benzyloxy, nous l'avons appliqué au radical isopropoxy carbotertiobutoxy.

Cette étude nous a permis également de montrer l'importance de la variation de $k_{obs.}$ avec la concentration de l'alcool et de confirmer l'importance de la décomposition induite de l'H.P.M.P.B.

5 - Partie expérimentale.

a) On effectue la décomposition dans un bicol de 50 cc, à intervalles réguliers on prélève de la phase liquide des échantillons, en vue de dosage de l'hydroperoxyde. Le volume des gaz dégagé est mesuré au moyen d'un système de vase de Mariotte. L'analyse de la phase gazeuse montre qu'elle est formée de CO_2 à 85 %. Avant de commencer l'expérience, l'air contenu dans le système est chassé par un courant d'azote.

b) Le gaz carbonique est dosé également par la c.g.l. (41 b). Le dosage est effectué sur une colonne en Porapak, $l = 3\text{ m}$ - $\varnothing = 1/4''$ dans les conditions suivantes : $T_c = 35^\circ\text{C}$, $T_{inj} = 40-50^\circ\text{C}$, $T_D = 240^\circ\text{C}$. Débit d'hydrogène = 50 ml/mn.

Les ampoules scellées sont refroidies avant l'ouverture pour permettre le maximum de dissolution du CO_2 dans la phase liquide.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R. HIATT, K.C. IRWIN,
J. org. Chem., 1968, 33, 1436.
- 2 - R. HIATT, T. MILL, K.C. IRWIN, J.K. CASTELMAN,
J. org. Chem., 1968, 33, 1421.
- 3 - V. STANETT, R.B. MESORBIAN,
J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 4125.
- 4 - R.M. JOHNSON, I.W. SIDDIQI,
The Determination of Organic Peroxides, Vol. 4,
Pergamon Press, 1970.
- 5 - D. SWERN
Organic Peroxides, Vol. II, p. 535, Wiley-Intersciences,
1971.
- 6 - C.D. WAGNER, R.H. SMITH, E.D. PETERS,
Ind. Eng. chem., Anal. Ed., 1947, 19, 976.
- 7 - J. BLUM,
Thèse Strasbourg 1959.
- 8 - E.W. ABRAHAMSON, H. LINSCHITZ,
Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1952, 24, 1355.
- 9 - Les méthodes de calculs sur ordinateur appliquées au raffinage
et à la pétrolochimie. Pub. de l'I.F.P., Ed. Technip .1969
- 10 - V. KARNOJITZKI,
Les peroxydes organiques. Ed. Hermans, Paris, 1958.
- 11 - P.D. BARTLETT, E.P. BENZIG,
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1762.
- 12 - P.D. BARTLETT, T. FUNAHASHI,
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2596.
- 13 - R. HIATT,
Canad. J. Chem., 1964, 42, 2754.
- 14 - P.D. BARTLETT,
J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 2407.
- 15 - A. FACTOR,
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3692.

- 16 - T.G. TRAYLOR, C.A. RUSSEL,
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3693.
- 17 - J.R. THOMAS,
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 3935.
- 18 - N.A. MILLAS, B. PLESNICAR,
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4450.
- 19 - K.U. INGOLD, J.R. MORTON,
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3400.
- 20 - P.D. BARTLETT, G. GUARALDI,
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 4799.
- 21 - R. HIATT, T. MILL, F.R. MAYO,
J. org. Chem., 1968, 33, 1416.
- 22 - R. HIATT,
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4573.
- 23 - G.A. RUSSELL,
J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 3871.
- 24 - K.U. INGOLD, J.A. HOWARD,
Canad. J. Chem., 1969, 47, 3797.
- 25 - P.D. BARTLETT, P. GUNTER,
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3288.
- 26 - R. HIATT, T. MILL, K.C. IRWIN, J.K. CASTLEMAN
J. org. Chem., 1968, 33, 1428.
- 27 - M. NICLAUSE,
Bull. Soc. chim., 1968, 1599.
- 28 - J.A. KERR,
Chem. Rev., 1966, 66, 465.
- 29 - F. BARONNET,
Thèse Nancy, 1970.
- 30 - W.A. DIETZ,
J. of Gas Chromatography, 1967, p. 68.
- 31 - Y.N. OGIBIN, I.A. PALANUER,
Izv. Akad. Nauk. S.S.R., Ser Khim., 1968, (II), 2593 ;
Chem. Abstr., Vol. 70, 68021 H.

- 32 - S.W. BENSON,
J. chem. Phys., 1964, 40, 1007.
- 33 - J.F. LARGE,
Thèse Nancy, 1970.
- 34 - R.R. HIATT, W.M.J. STRACHAN,
J. org. Chem., 1963, 28, 1893.
- 35 - P.D. BARTLETT, R.R. HIATT,
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 1393.
- 36 - P.D. BARTLETT, R.E. PINCOCK,
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1769.
- 37 - J. FOSSEY, M. GRUSELLE, D. LEFORT,
Bull. Soc. chim., 1971, 2635.
- 38 - E.S. HUYSER, A.A. KAHL,
Chem. Communications, 1969, 1238.
- 39 - K. ITO, S. SAKAI, Y. ISHII,
Kogyo Kagaku Zasshi J. 1965, 68, (12), 2400, C.A. 3693 c.
- 40 - E. S. HUYSER,
Free-Radical Chain Reactions, J. Wiley Intersc., 1970,
p. 77.
- 41 - Ch. WALLING, J. AZAR,
J. org. Chem., 1968, 33, 3888.
- 41b - Ch. WALLING, J. AZAR,
J. org. Chem., 1968, 33, 3885.
- 42 - E.S. HUYSER, C.J. BREDWEG,
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 2401.
- 43 - T. YONEZAWA, O. YAMAMOTO, H. KATO, K. FUKUI,
J. chem. Soc., Japan, 1966, 87, 26.
- 44 - D. LEFORT, J. FOSSEY, M. GRUSELLE,
Bull. Soc. chim., 1971, 2635.
- 45 - L. LENA,
Thèse Marseille 1971.
- 46 - W. E. CASS,
J. amer. chem. Soc., 1947, 69, 500.

- 47 - D. LEFORT, C. PAQUOT, J. SORBA,
Bull. Soc. chim., 1959, 1385.
- 48 - D. LEFORT, D. ROUILLARD, J. SORBA,
Bull. Soc. chim., 1961, 2219.
- 49 - G.H. TWIGG,
Discuss. Faraday Soc., 1953, 14, 240.
- 50 - W.J. FARAISSÉY,
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 1002.
- 51 - G.H. TWIGG, O.W. GODIN, H.C. BAILEY, J. HOLDEN,
Erdöl u. Kohle, 1962, 15, 74.
- 52 - M.S. KHARASCH, W.H. URRY,
J. org. Chem., 1951, 16, 905.
- 53 - E.S. HUYSER, R.H.C. FENG,
J. org. Chem., 1969, 34, 1727.
- 54 - S.H. GOH, S.H. ONG,
J. chem. Soc., (B), 1970, 870.
- 55 - J.R. THOMAS, O. HARLE,
J. phys. Chem., 1959, 63, 1027.
- 56 - E.T. DENISOV,
Chem. Abstr., 1964, 61, 13163, Russian J. of phys.
Chem., 1964, 38, (8), 1131-3.
- 57 - S. GLASSTONE, K.J. LAIDLER, H. EYRING,
The Theory of Rate Processes, Mc Graw-Hill, 1941, p. 419.
- 58 - M. NICLAUSE, R. MARTIN, F. BARONNET et G. SACCHI,
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 1966, 21, 1724.
- 59 - P. GOLDFINGER, M. LETORT, M. NICLAUSE,
Volume commémoratif V. Henri : Contribution à l'étude
de la structure moléculaire, p. 283, Desoer, Liège,
1947-1948.
- 60 - C. WALLING, P.J. WAGNER,
J. amer. chem. Soc., 1964, 86, 3368.

chapitre

IV

MISE EN EVIDENCE DES RADICAUX

- HYDROXYALCOYLE

ET

- ALCOXYALCOYLE

PAR

RESONANCE PARAMAGNETIQUE

ELECTRONIQUE

.....

Pages

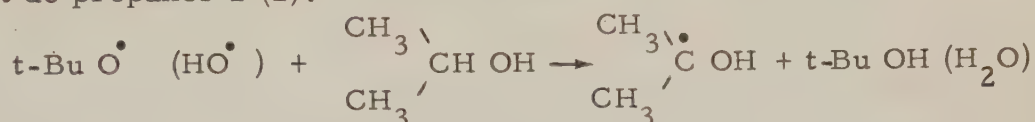
A - INTRODUCTION . TECHNIQUE OPERATOIRE	257
1 - Les alcools	259
2 - Les ethèrs	265
B - SPECTRES R.P.E.	266
Bibliographie	276



MISE EN EVIDENCE DES RADICAUX α -HYDROXYALCOYLE
ET α -ALCOXYALCOYLE PAR RESONANCE
PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE *

A - INTRODUCTION TECHNIQUE OPERATOIRE.

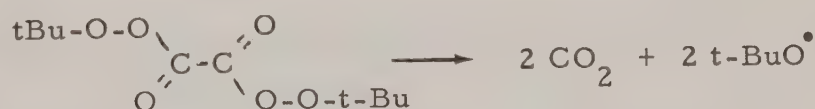
L'arrachement de l'hydrogène en α a été démontré par R.P.E. à 110 K par photolyse d'un mélange d'hydroperoxyde de t-butyle et de propanol-2 (2).



Le septuplet obtenu est la preuve de la formation du radical α -hydroxy isopropyle, l'hydrogène du groupement hydroxy n'est pas observé par suite d'échange trop rapide.

La photolyse de l'eau oxygénée ou sa décomposition par les couples red-ox. ($\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$, $\text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$) en présence ou en l'absence d'un substituant SH a été étudiée par de nombreux auteurs (1, 9, 14).

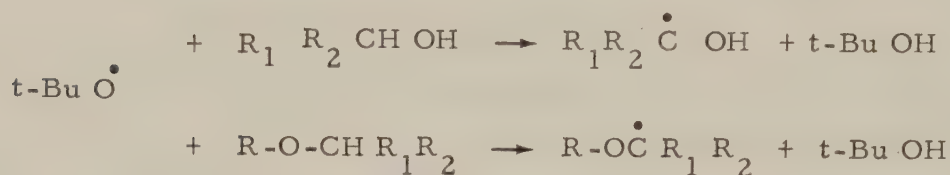
Nous avons apporté une preuve supplémentaire de l'abstraction de l'hydrogène en α des alcools primaires ou secondaires et des éthers par les radicaux alcoyle. Les radicaux alcoyle utilisés sont des radicaux $t\text{-Bu O}^\bullet$, provenant de la décomposition thermique du peroxalate de di t-butyle (P.O.D.B.) (3).



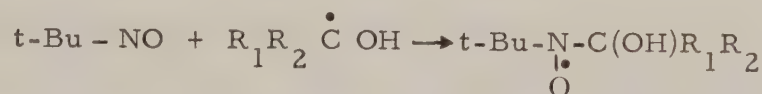
Le P.O.D.B. présente le grand avantage de donner naissance aux radicaux $t\text{-BuO}^\bullet$ à la température ambiante ou légèrement supérieure à celle-ci.

* Je remercie P. TORDO - Maître-Assistant à l'Université de Provence pour les suggestions qu'il a bien voulu me donner, ainsi que E. FLESIA pour la patience dont il a fait preuve lors de l'enregistrement des spectres.

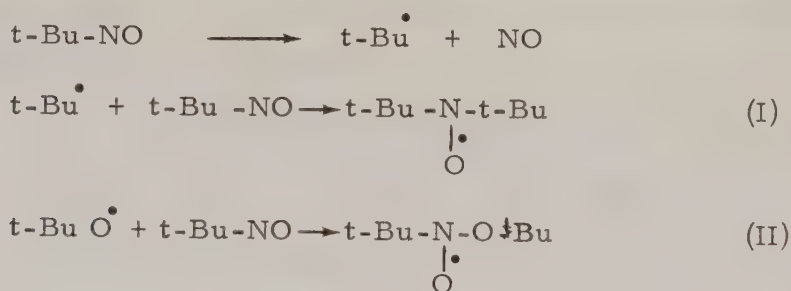
Les radicaux $t\text{-Bu}\dot{\text{O}}$ ainsi formés participent à une réaction d'abstraction, l'abstraction a lieu sur l'hydrogène le plus réactif vis-à-vis des radicaux $t\text{-Bu}\dot{\text{O}}$.



La durée de vie des radicaux α -hydroxyalcoyle et α -alcoxyalcoyle est faible à la température ambiante, ils seront piégés par le méthyl-2 nitroso-2 propane (M.N.P.). Cette technique est couramment utilisée en R.P.E. et permet de piéger un grand nombre de radicaux carbonés et sulfonés (4, 5).



Le spectre R.P.E. obtenu se complique par suite de la formation d'autres radicaux, en particulier du di t-butyle nitroso (I) et du t-butyl t-butoxy nitroso (II).



Connaissant la constante de couplage de l'électron célibataire avec le noyau de l'atome d'azote, il est possible d'identifier dans le spectre R.P.E. obtenu, le spectre des radicaux (I) et (II) (6).

Radical	a_N (Gauss)
(I)	≈ 15
(II)	≈ 28

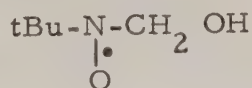
Le solvant utilisé est le benzène auquel on ajoute l'alcool (ou l'éther), l'initiateur (P.O.D.B.) et enfin le M.N.P.. La solution ainsi préparée est placée dans la cavité d'un spectromètre R.P.E. (Varian , Type E 3).

Nous présenterons dans un certain nombre de cas parallèlement aux spectres expérimentaux, le spectre simulé. Pour réaliser une telle simulation nous avons à notre disposition un programme en langage Fortran (7). Ce programme permet de simuler le spectre R.P.E. d'un radical ou la moitié du spectre d'un mélange de deux radicaux, sur un ordinateur muni d'un traceur de courbes. Nous avons modifié ce programme pour permettre d'obtenir le spectre complet d'un mélange de deux radicaux*. La simulation se fait en mesurant sur le spectre expérimental, les constantes de couplage de l'électron célibataire. La concordance entre les deux spectres sera la preuve de la validité de l'attribution du spectre à un radical ou à un mélange de ceux-ci. Une difficulté provient du fait que nous sommes en présence de trois radicaux, en fait le radical (II) a une constante de couplage élevée ($a_N = 28$ Gauss), de sorte que sa présence, modifie peu l'allure du spectre expérimental.

I - LES ALCOOLS.

1) Méthanol.

La figure 1 a représente le spectre du radical



dérivé du méthanol. Le spin de l'atome d'azote est égal à 1, celui de l'hydrogène à 1/2, par conséquent le couplage de l'électron célibataire avec le noyau d'azote nous donnera trois raies ($N = 2I + 1$) d'égale intensité. Le couplage de cet électron célibataire avec les deux protons équivalents donne un triplet d'intensité 1/4, 1/2, 1/4, on aura donc en tout trois triplets, $a_N = 14$ et $a_H = 4$ Gauss.

* Je remercie Abbas RAFII pour l'aide qu'il m'a apporté pour la compréhension du programme.

Pour le radical (I), $a_N = 15.2$, la figure 1b, représente le spectre simulé des radicaux (I) et $t\text{-Bu-N-CH}_2\text{OH}$



2) t-Butanol.

Le spectre obtenu à partir du t-butanol nous a servi de référence pour identifier les radicaux (I) et (II). En absence d'hydrogène fixé sur le carbone fonctionnel, aucune abstraction d'hydrogène n'a eu lieu, malgré une forte concentration des radicaux $t\text{-Bu O}^\bullet$, comme le montre l'intensité des raies du radical (II) (Figure 2a).

radical (I) $a_N = 25.8$ Gauss.

" (II) $a_N = 15.0$ "

La figure 2b, représente le spectre R.P.E. simulé des radicaux (I), (II).

3) Butanol-2.

La figure 3a représente le spectre expérimental (I), (II) et $\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-C(OH)-N-tBu}$. Les constantes de couplage sont respectivement $a_N = 14.5 - 25.9 - 15$ Gauss, $T = 30^\circ \text{C}$. Lors de la simulation, nous n'avons pas tenu compte du radical (II) (figure 3b).

4) n-Butanol.

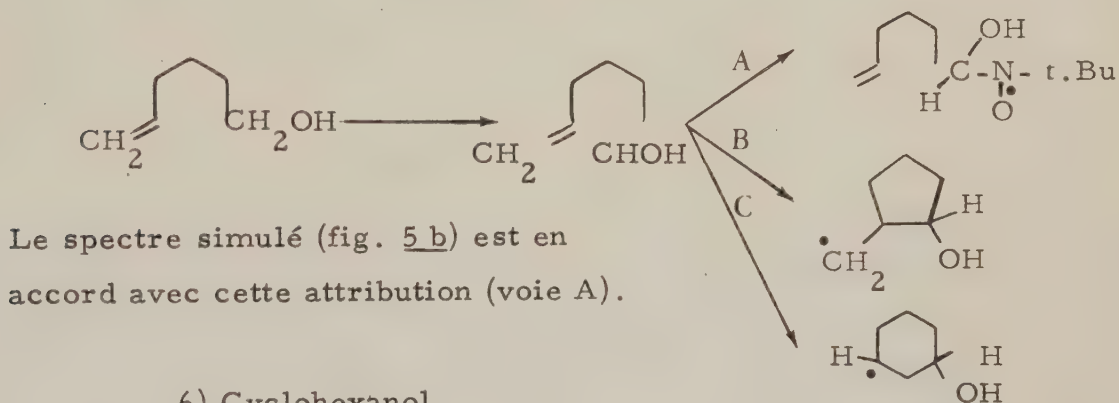
Les constantes de couplage pour le radical

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_2\text{-CH-N-t-Bu}$ sont : $a_N = 14,4$ Gauss
 $\begin{array}{c} | \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} | \\ \bullet \\ \text{O} \end{array}$
 $a_H = 1,8$ "

$T = 50^\circ \text{C}$ (fig. 4a).

5) Hexène-1 ol-6.

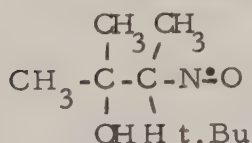
Le spectre obtenu présente trois doublets, il y a couplage avec un seul noyau d'hydrogène (A). Si des réactions de cyclisation avaient eu lieu, on aurait eu soit des triplets (B), soit un spectre complexe dû au couplage à longue distance (C). La figure 5 a représente le spectre obtenu à $T = 50^\circ \text{C}$; $a_N = 14$; $a_H = 2$ Gauss.

6) Cyclohexanol.

Le spectre obtenu présente plusieurs raies (fig. 6 a) et montre la présence des couplages à longue distance.

- Abstraction en β .7) Alcool t-amylique.

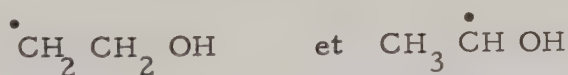
Les trois doublets proviennent du radical (fig. 7 a) :



$$a_N = 14.6 \text{ Gauss.}$$

$$a_H = 1.3 \text{ "}$$

L'abstraction de l'hydrogène en β est en accord avec les résultats de R. LIVINGSON, H. ZELDES (9) où ils signalent la formation des radicaux :

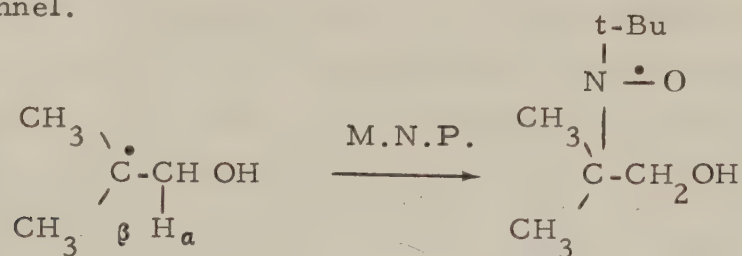


lors de la photolyse de l'eau oxygénée dans l'éthanol.

Dans le cas de l'alcool t-amylique, nous pouvons observer l'abstraction d'hydrogène en β (spectre simulé - fig. 7 b) .

8) Iso-butanol.

Le spectre R.P.E. présente un triplet (fig. 8a) en accord avec l'arrachement sur l'hydrogène tertiaire en position β du carbone fonctionnel.



$$a_N = 14 \text{ Gauss.}$$

Si l'arrachement avait eu lieu sur l'hydrogène α , le spectre R.P.E. présenterait trois doublets.

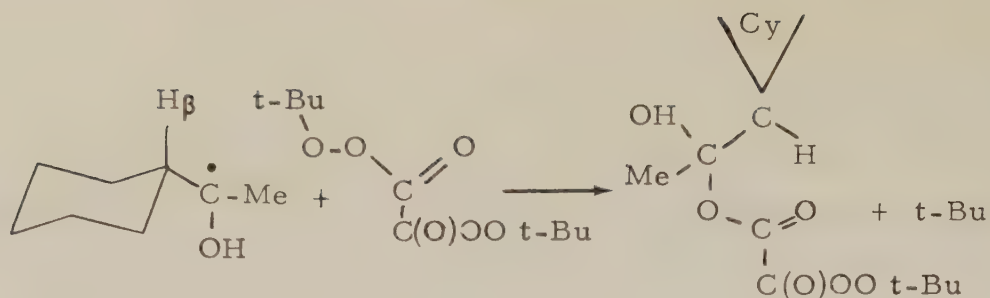
Dans ce cas, la réactivité relative des radicaux $\text{t-Bu O}^\bullet$ vis-à-vis des H_α et H_β est peu différente (8). Pour trancher avec certitude, nous avons synthétisé un alcool (cyclohexyl-1-éthanol) qui possède deux hydrogènes tertiaires, leur réactivité vis-à-vis des radicaux $\text{t-Bu O}^\bullet$ est différentes, de sorte qu'il faut s'attendre à ce que l'abstraction se fasse sur l'hydrogène fixé sur le carbone fonctionnel, H_α tertiaire.

9) Cyclohexyl-1 éthanol.

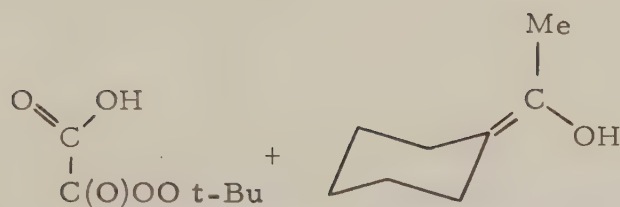
D'après Ch. WALLING et coll. (8), la réactivité relative du radical $\text{t-Bu O}^\bullet$ vis-à-vis des hydrogènes α et β est respectivement $\simeq 91$ et $\simeq 68$. Par conséquent, l'arrachement aura lieu de préférence sur l'hydrogène H_α , auquel cas on obtiendrait le radical(III). Il faut s'attendre à ce que le spectre R.P.E. présente trois raies.

Si l'abstraction a lieu sur l'hydrogène β , on obtiendrait le radical(IV), le spectre obtenu devra être complexe à cause des couplages lointains avec les protons du cycle.

De sorte que nous considérons que l'abstraction se fait en α ; le radical ainsi formé attaque le P.O.D.B. suivant un mécanisme S_H2 , l'hémiacylal formé subit un réarrangement concerté à six chaînons, pour donner naissance à un énol.



hémiacétal

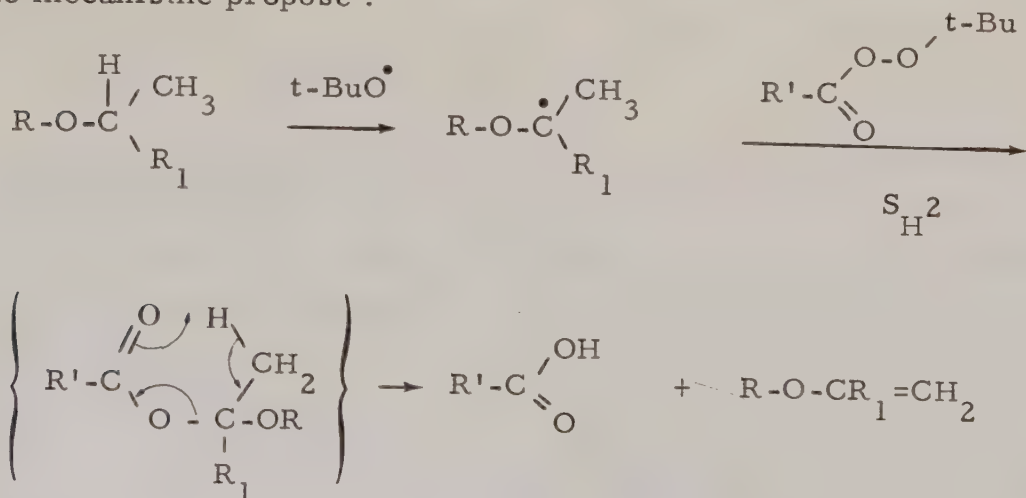


énol

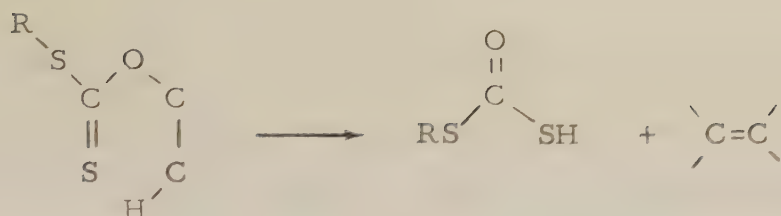
Comme preuve d'un tel mécanisme, nous signalons :

- La formation de 0,89 mole d'isopropényl isopropyl éther par mole du P.O.D.B. décomposé dans le di-isopropyl éther (3) ,
- La formation du cyclohexène lors de la décomposition de l'anhydride perbenzoïque dans le cyclohexane (10) ,
- La formation du dihydrofurane-2,3 lors de la décomposition du peracétate de t-butyle dans le tétrahydrofurane (11).

L'ensemble de ces résultats peut être expliqué suivant le mécanisme proposé :



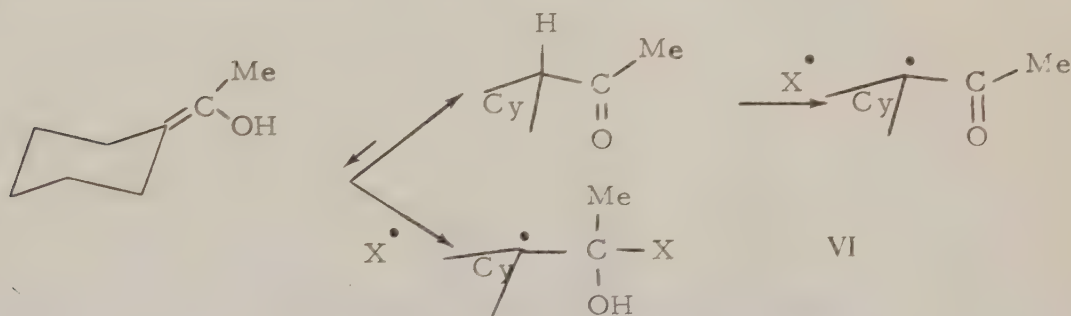
Les réactions d'élimination interne à six centres sont courantes en chimie organique, signalons la réaction de CHUGAEV (12), pyrolyse des esters (12, 13) qui s'effectue à des températures élevées.



L'énol ainsi formé peut :

- Soit se réarranger pour donner une cétone qui après abstraction d'hydrogène donne le radical (V),

- Soit, après une réaction d'addition, donner le radical le plus stable, les radicaux ainsi formés seront piégés par le M.N.P.

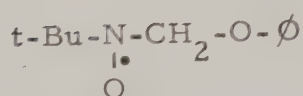


Suivant ce même mécanisme, nous justifions les anomalies observées dans le spectre R.P.E. de l'i-butanol, du cyclohexyl-1 éthanol qui pourrait faire croire que l'abstraction a lieu sur l'hydrogène β .

II - ETHERS.

1) Anisole.

Dans le cas de l'anisole, on obtient le radical :



$$a_N = 12,5 \quad \text{et} \quad a_H = 4,4 \text{ Gauss.}$$

T = 50° C (Fig. 10 a)

Le spectre simulé correspond à la superposition des spectres du radical dérivé de l'éther et le radical(I) (Fig. 10 b).

2) Dihydrofuranes-2,3.

Le spectre observé est complexe, ceci est dû au couplage à longue distance (Fig. 11 a), la figure 11 b présente le spectre simulé. La simulation est imparfaite à cause de la difficulté que nous avons rencontré pour calculer les constantes de couplage.

B - SPECTRES R.P.E.

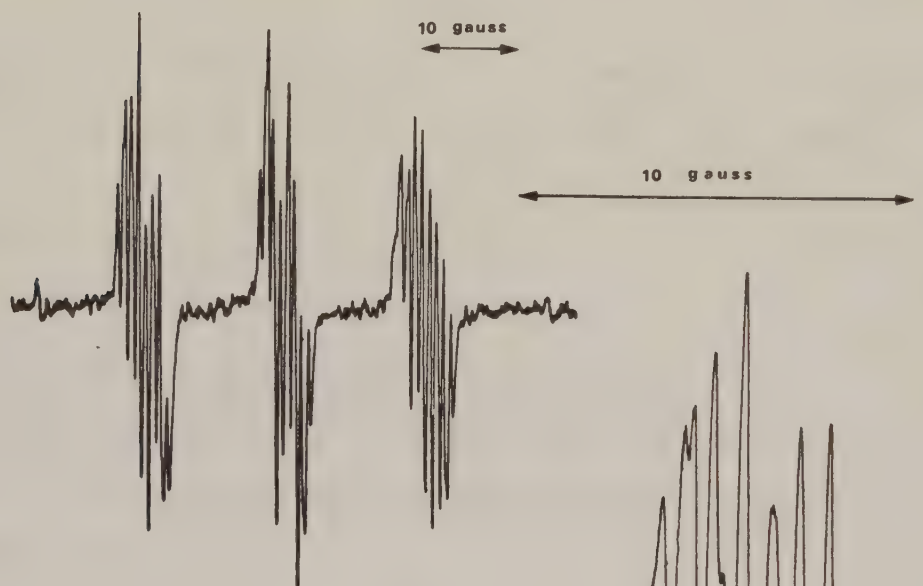
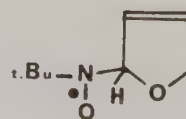
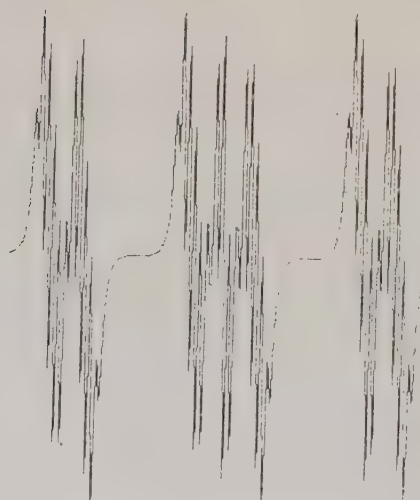


FIG. 11a



MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(tBu)2ND\bullet$ $OCH_2CHCHCHN(tBu)O\bullet$

FIG. 11b

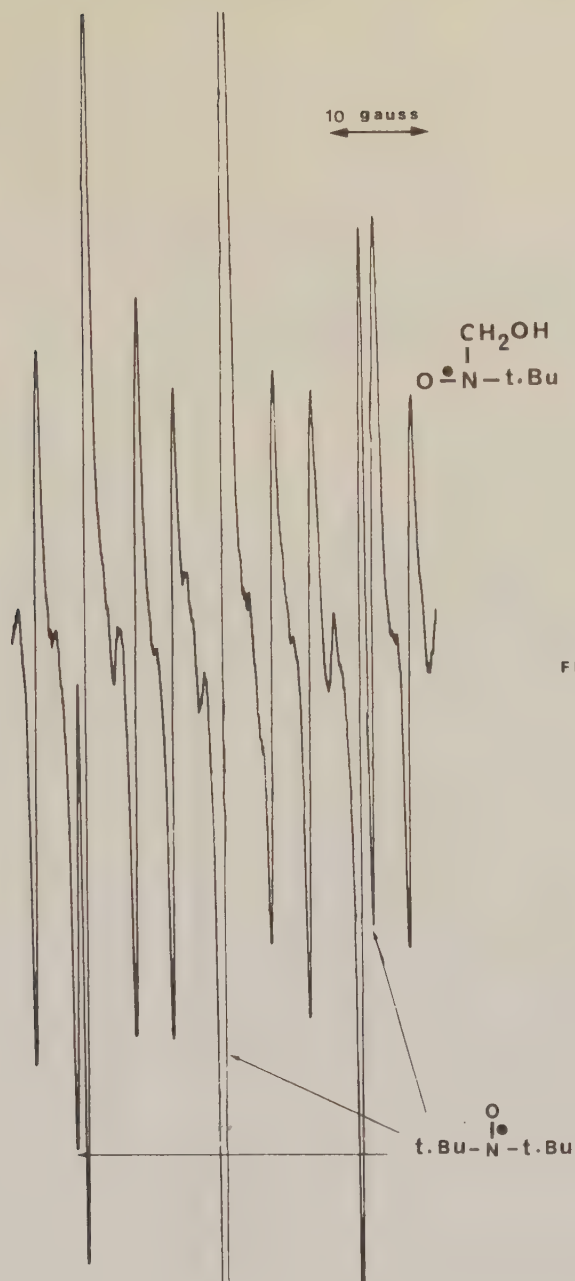


FIG. 1a

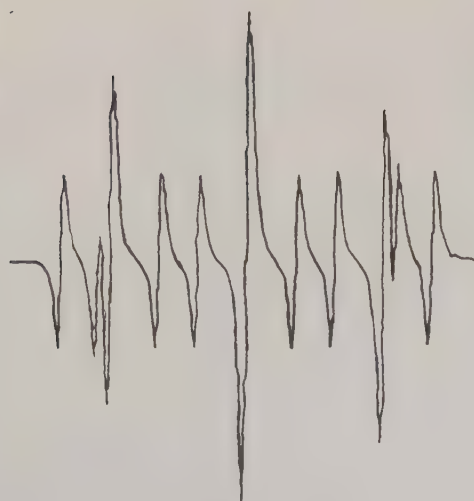
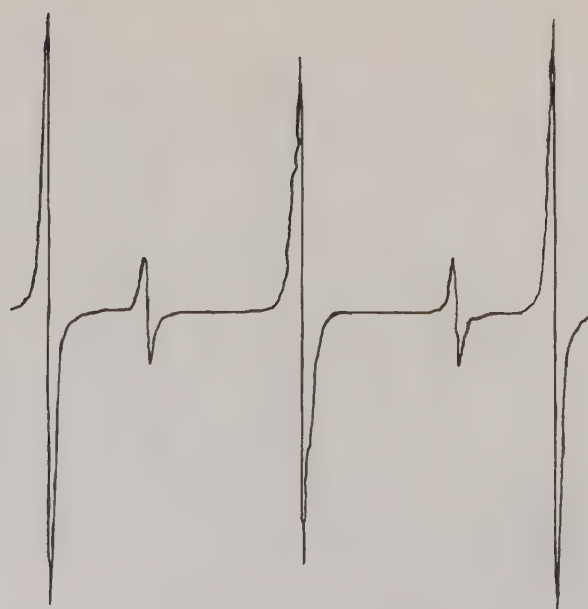
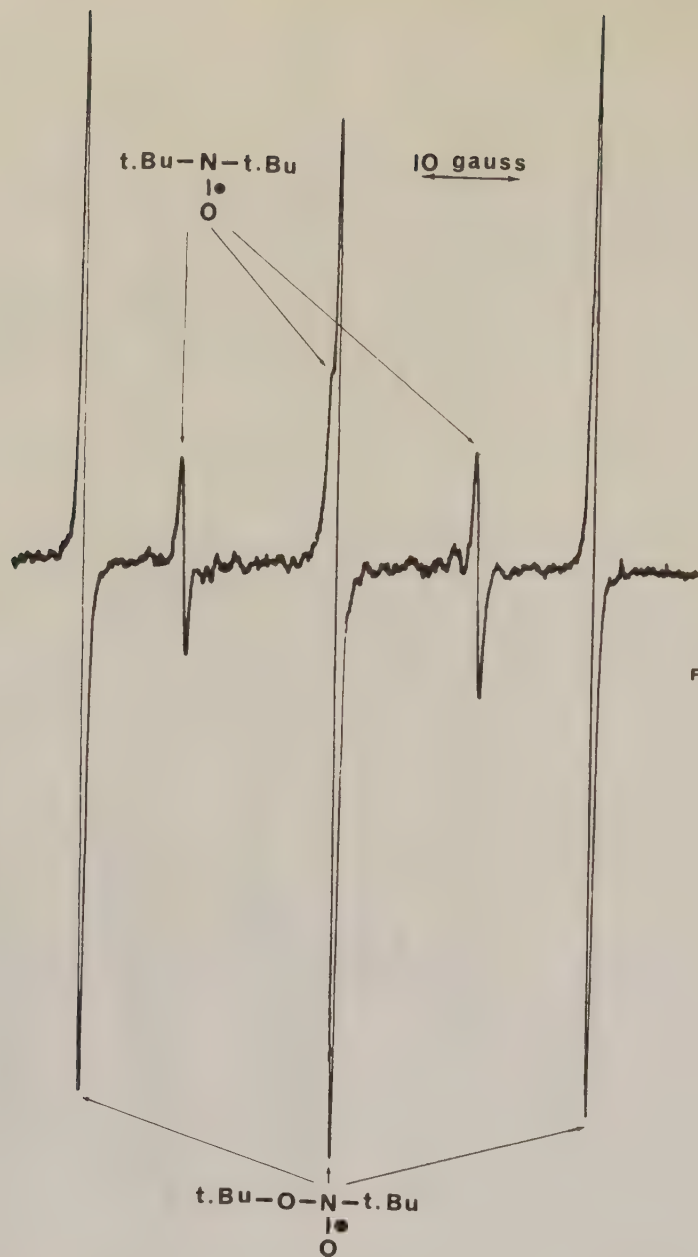


FIG. 1b

MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(\text{tBu})_2\text{NO}^\bullet$ $(\text{HO})\text{CH}_2\text{N}(\text{tBu})\text{O}^\bullet$



MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(\text{TBu})_2\text{NO}\cdot$ $(\text{TBu})(\text{TBuO})\text{NO}\cdot$

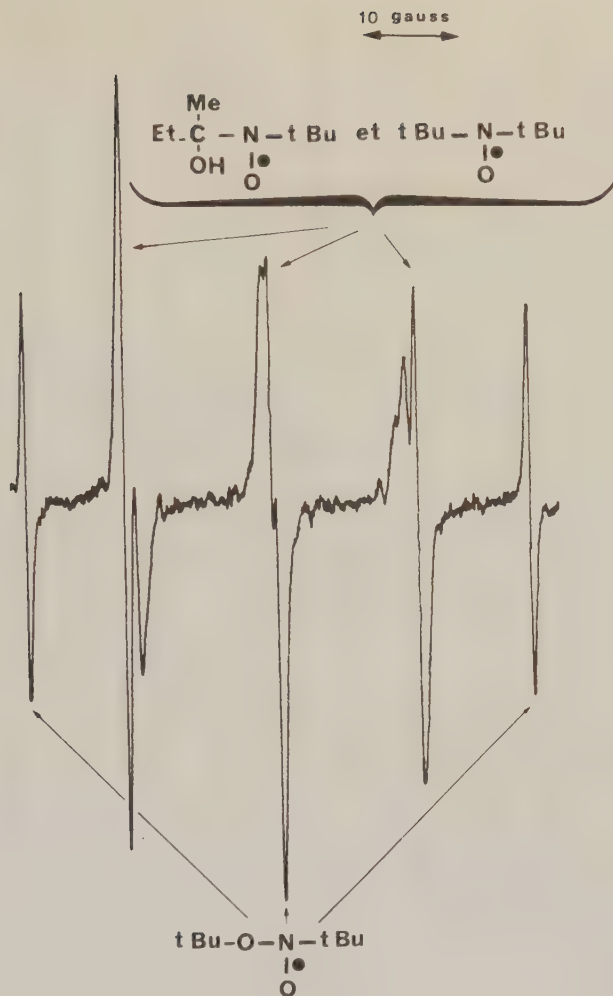


FIG. 3a

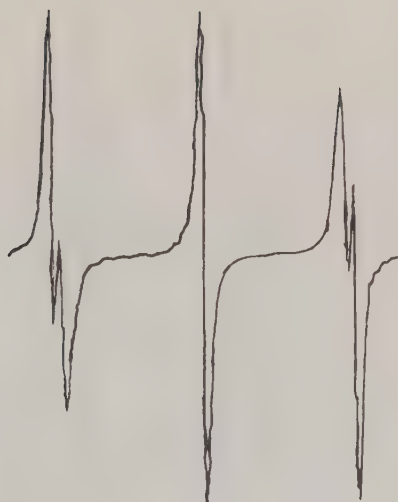
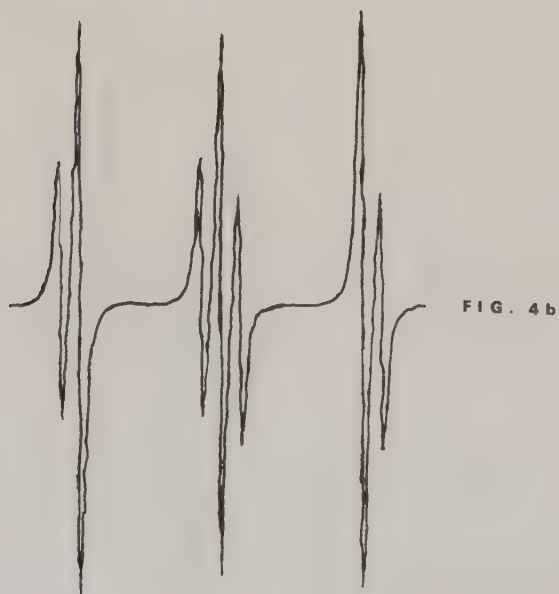
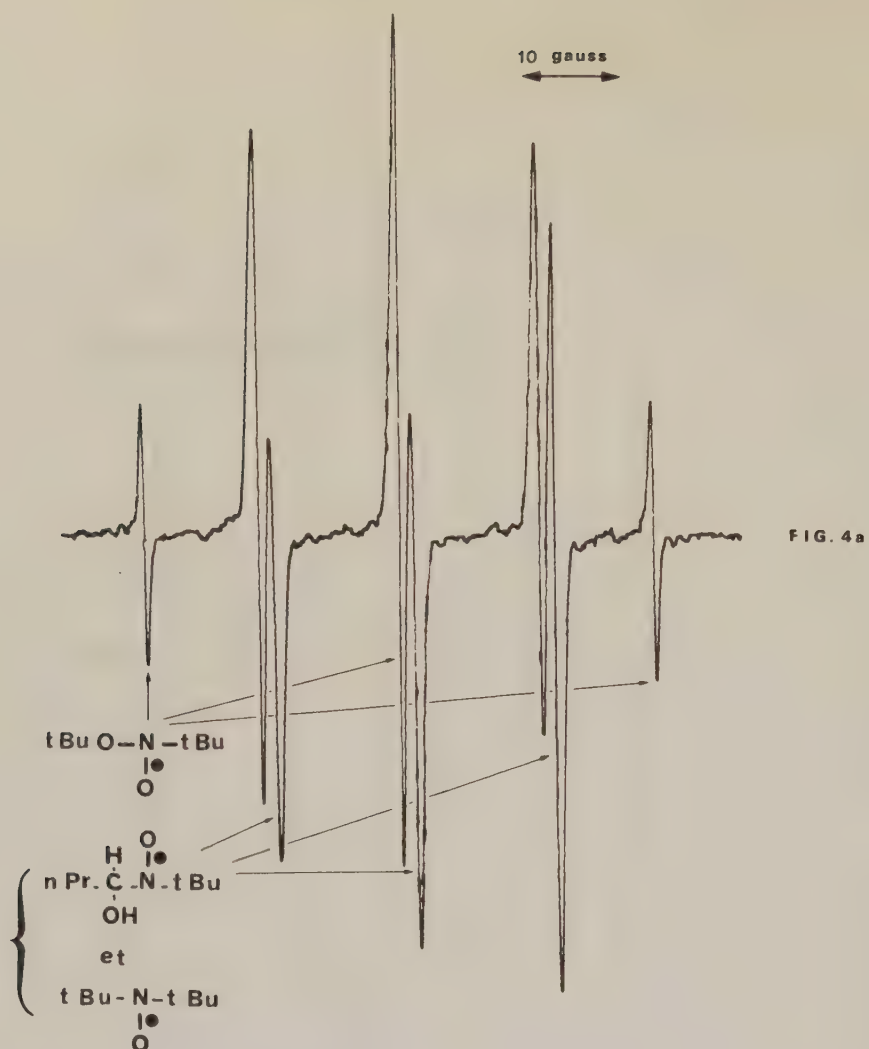


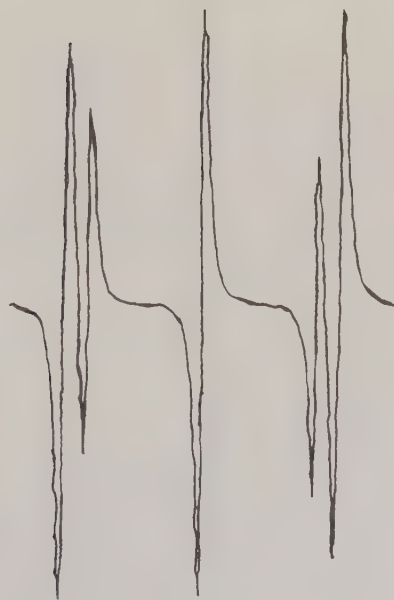
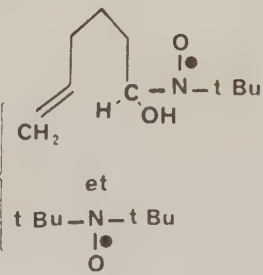
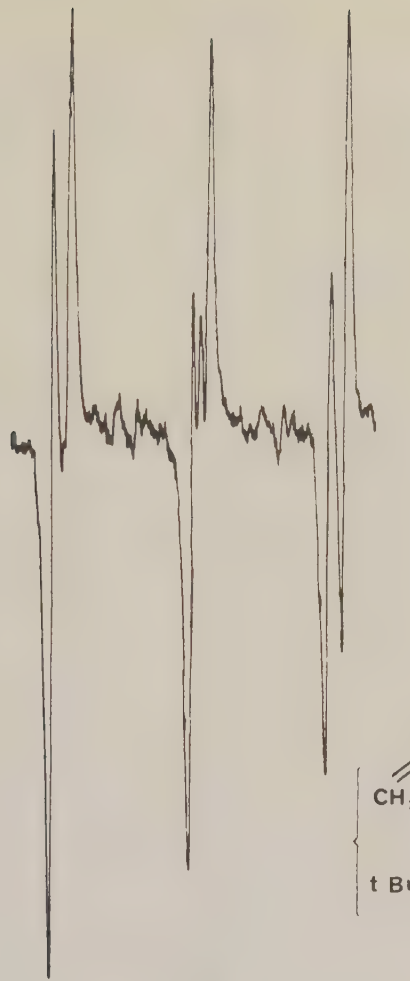
FIG. 3b

MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(\text{tBu})_2\text{NO}\bullet$ $(\text{Et})\text{C}(\text{Me})(\text{OH})\text{N}(\text{tBu})\text{O}\bullet$

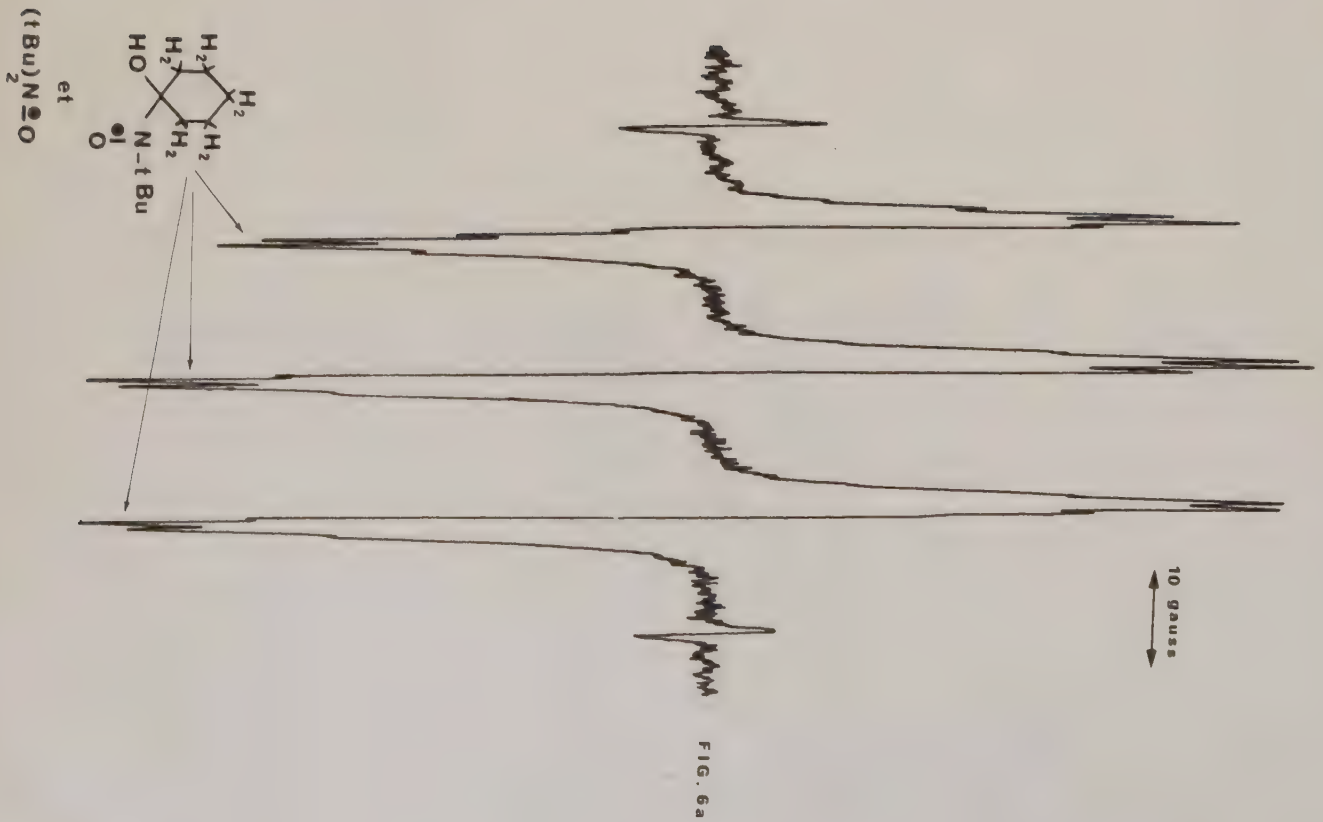
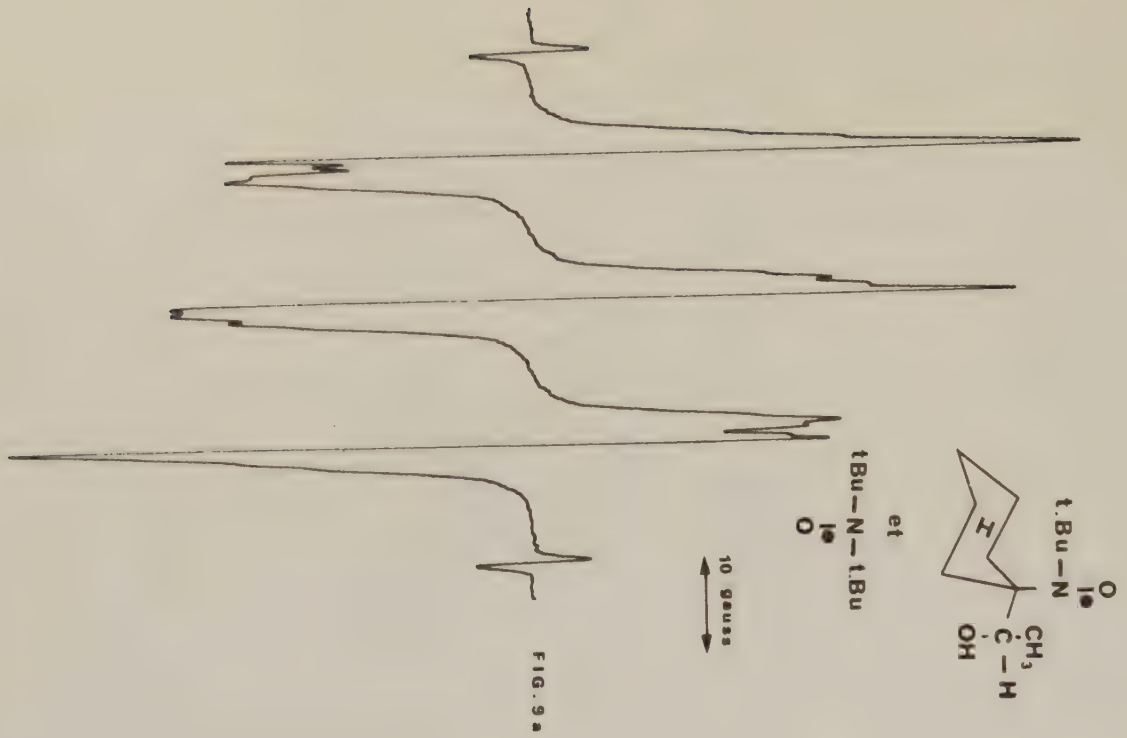


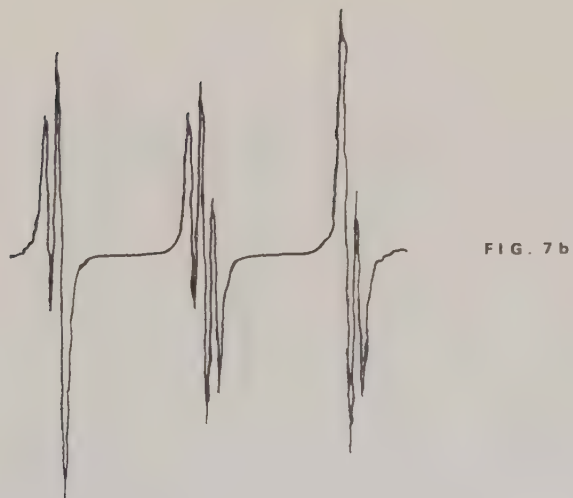
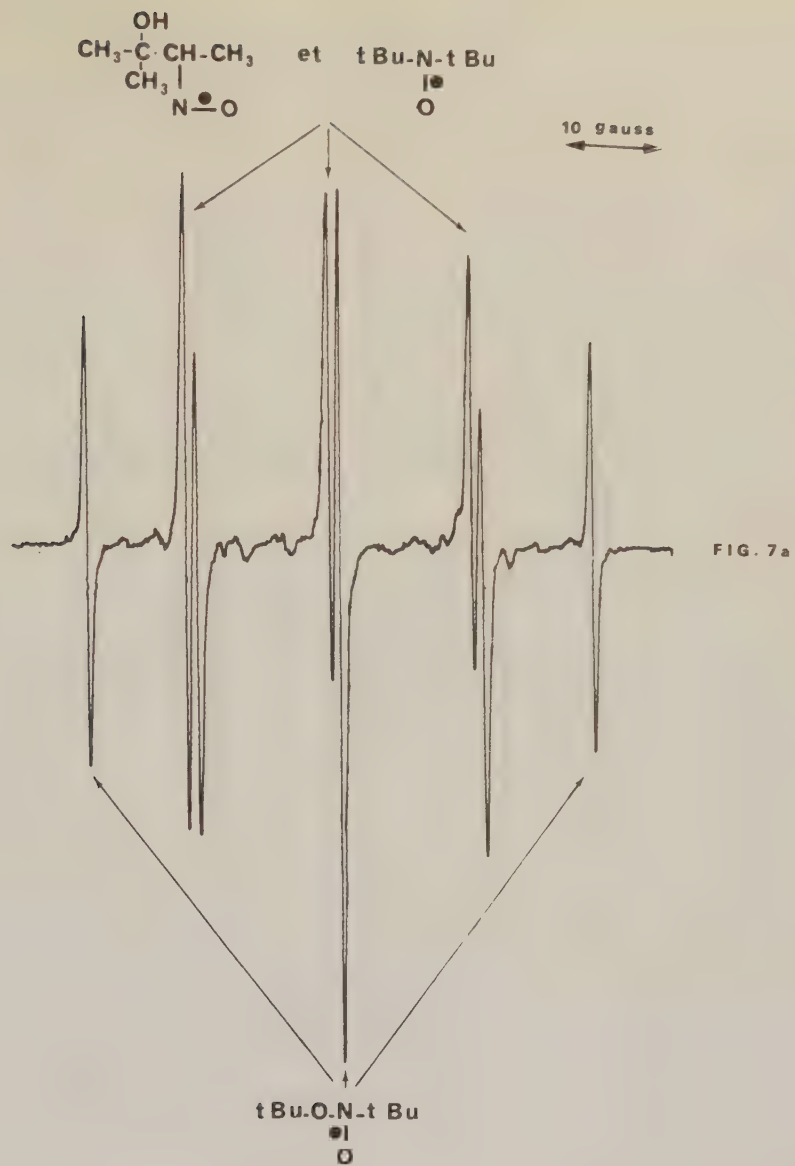
MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $[\text{tBu}]_2\text{NO} \bullet$ $[\text{N} \cdot \text{PR}]_2(\text{HO})\text{HN}(\text{tBu})\text{O} \bullet$

10 gauss

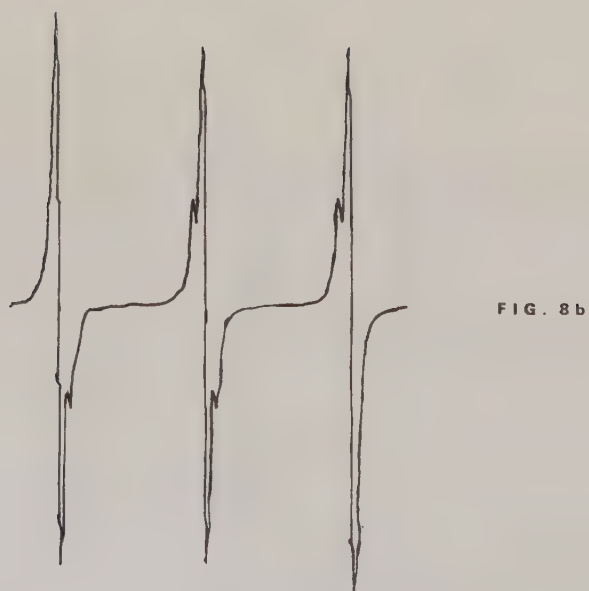
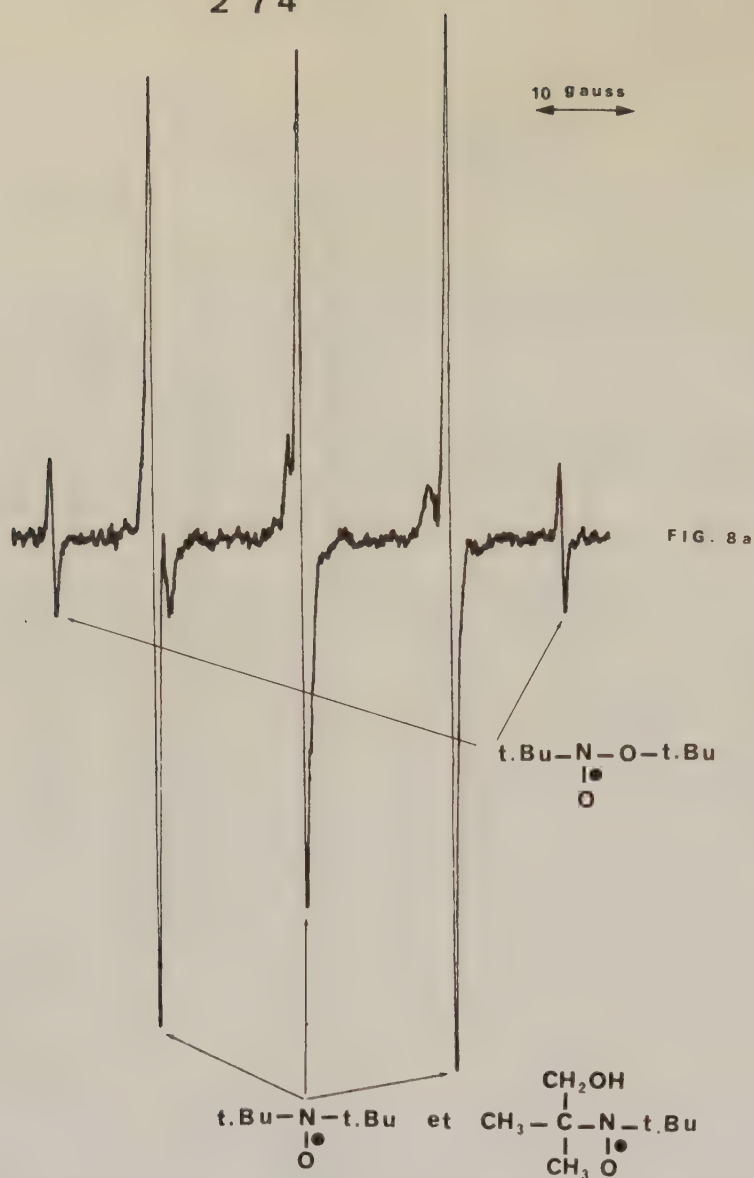


MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(\text{TBu})_2\text{NO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{C}(\text{OH})\text{HN}(\text{TBu})\text{O} \cdot$

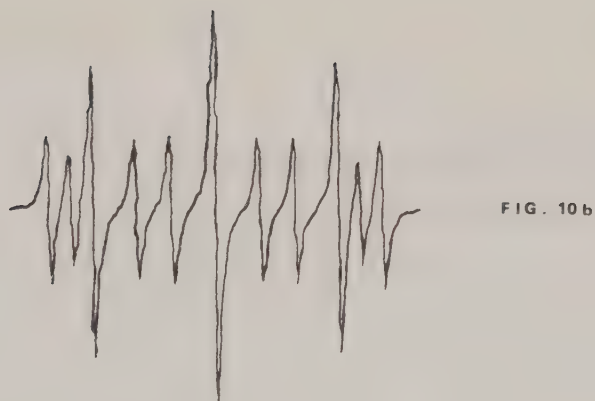
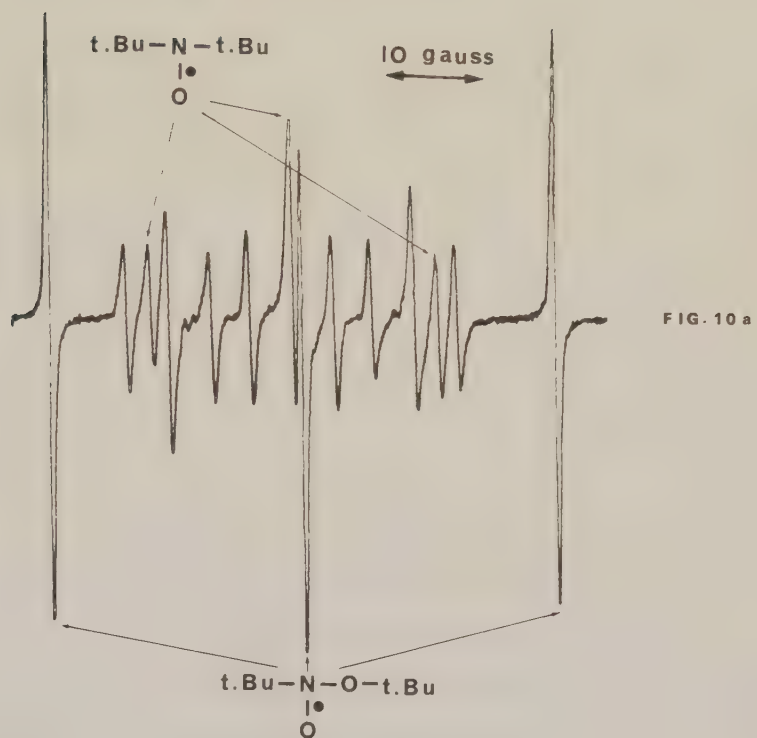
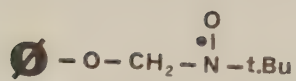




MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(\text{TBU})_2\text{NO}^\bullet$ $(\text{ME})_2(\text{HO})\text{CC}(\text{ME})\text{HN}(\text{TBU})\text{O}^\bullet$



MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(\text{tBu})_2\text{NO} \bullet$ $(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}(\text{ME})_2\text{N}(\text{tBu})\text{O} \bullet$



MELANGE DE DEUX RADICAUX
 $(\text{TBu})_2\text{NO} \cdot$ $\text{Ph}-\text{OCH}_2\text{N}(\text{TBu})\text{O} \cdot$

B I B L I O G R A P H I E

- 1 - Ed.: D. SWERN
Organic Peroxides, vol. II, p. 717, Wiley Intersciences
1971.
- 2 - C.J.M. STIRLING
Radicals in Organic Chemistry, 1965, Oldbourne Book C°,
London.
- 3 - P.D. BARTLETT, E.P. BENZING, R.E. PINCOCK
J. amer. chem. Soc., 1960, 82, 1762.
- 4 - I.H. LEAVER, G.G. RANSAY
Tetrahedron Letters, 1970, 29, 2507.
- 5 - M.J. PERKINS, P. WARD, A. HORSFIELD
J. chem. Soc., B, 1970, 395.
- 6 - E. FLESIA
Thèse Marseille, 1971.
- 7 - F. HUMM
D.E.A., Marseille, 1970.
- 8 - Ch. WALLING, M.J. MINTZ
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 1515.
- 9 - R. LIVINGSON, H. ZELDES
J. chem. Phys., 1966, 44, 1245.
- 10 - C.G. SWAIN, L.J. SCHAAD, A.J. KRESGE
J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 5313.
- 11 - G. SOSNOVSKY
Tetrahedron, 1961, 13, 241.
- 12 - J. MARCH
Adv. Org. Chemistry, Mc Graw Hill Ed., 1968, U.S.A.,
p. 757.
- 13 - SALAZAR
Thèse , Marseille, 1971.
- 14 - W.T. DIXON, R.O.C. NORMAN
J. chem. Soc., 1964, 3625.

CONCLUSION GENERALE

La décomposition de l'hydroperoxy-2 méthyl-2 propionate de t-butyle en phase liquide dans différents solvants est une réaction radicalaire en chaîne.

L'importance de la réaction de β -scission sur celle d'abstraction calculée par deux méthodes différentes montre que les radicaux de forme générale $R_1(R_2) \underset{\text{O}\cdot}{\underset{|}{\text{C}}} \text{C(O) O t.Bu}$ peuvent être considérés comme une source de radicaux alcoyle $R_3\cdot$ (t-butyle dans notre cas).

La décomposition est induite par les radicaux t-butyle ou ceux dérivés d'un solvant possédant un hydrogène mobile.

En l'absence de substrat possédant un hydrogène mobile, une seule étape assure la propagation. En présence de substrat possédant un hydrogène mobile, trois étapes de propagation interviennent. Elles sont représentées par trois stoechiométries différentes. L'importance relative des trois stoechiométries a été calculée suivant la nature des solvants, à partir des bilans matières.

La formation des radicaux dérivés du substrat (alcools primaires et secondaires) a été montrée par Résonance Paramagnétique Electronique. Le mécanisme que nous proposons, de décomposition thermique de l'H.P.M.P.B. en phase liquide est en accord avec le modèle théorique d'un mécanisme d'accélération ou d'inhibition de réaction de décomposition en chaîne proposé par M. NICLAUSE et coll. Cet exemple présente des avantages pratiques et théoriques par rapport aux applications de ce modèle à la pyrolyse en phase gazeuse des alcanes qui ont été envisagées jusqu'à ce jour à notre connaissance. Notamment, les produits de décomposition de l'hydroperoxyde n'inhibant pas la réaction, celle-ci peut être suivie pour des taux d'avancement importants.

Nous pensons avoir ainsi justifié l'influence accélératrice des alcools primaires et secondaires sur la vitesse de décomposition

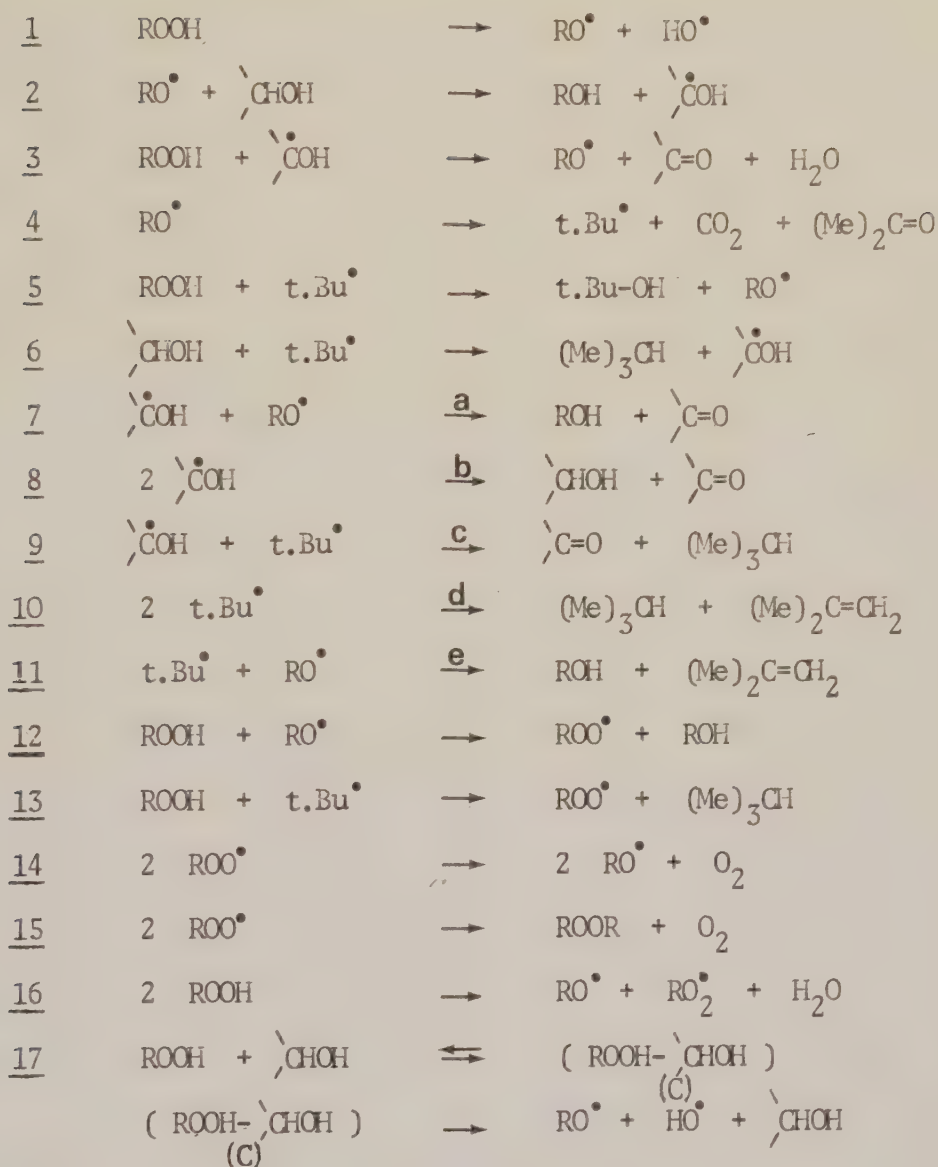
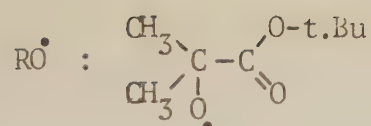
thermique des hydroperoxydes.

Les résultats obtenus permettent d'envisager :

- l'étude de l'influence d'autres classes de solvants sur la vitesse et les produits de décomposition thermique de l'H.P.M.P.B.

- l'utilisation de la réaction de β -scission pour la production des radicaux alcoyle lors de la décomposition de cette famille d'hydroperoxyde, catalysée par les ions métalliques, en présence ou en l'absence de substances réactives

-oOo-



" Vu et permis d'imprimer "

Marseille, le 18 Avril 1973

Le Président de l'Université
de Provence.

F. BOREL.

